

Universidade do Minho
Escola de Engenharia
Departamento de Engenharia Mecânica

Ligação de uma liga γ -TiAl por brasagem por difusão

Aníbal José Reis Guedes

Dissertação submetida à Universidade do Minho para candidatura à obtenção do grau de Doutor em Engenharia Mecânica, Área de Conhecimento de Metalurgia

2004

Agradecimentos

Agradeço à ***Professora Doutora Ana Maria Pires Pinto***, do Departamento de Engenharia Mecânica da Escola de Engenharia da Universidade do Minho, e ao ***Professor Doutor Manuel Fernando Vieira***, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, a orientação, o empenho e o acompanhamento dedicados a este trabalho, cujas sugestões pertinentes e amizade em muito contribuíram para a sua realização.

Agradeço à ***Professora Doutora Maria Filomena Viana***, do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, as valiosas sugestões e as frutuosas discussões bem como apoio e a amizade revelados ao longo de todas as fases deste trabalho.

Agradeço às seguintes pessoas e entidades a colaboração prestada na elaboração deste trabalho:

- ***Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto***, por disponibilizar os equipamentos necessários à realização de ensaios de microdureza e de tratamentos térmicos.
- ***Professora Doutora Maria Teresa Freire Vieira***, do Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, por facilitar o acesso às infra-estruturas dos laboratórios do Instituto de Ciências e Engenharia de Materiais e Superfícies e do Instituto Pedro Nunes para a realização de ensaios de microdureza e de difracção de raios-X.
- ***Fundação para a Ciência e Tecnologia***, pela concessão da bolsa Prodep III, inserida no âmbito do Projecto de Doutoramento “Ligação de uma liga γ -TiAl por Brasagem por Difusão”.

A todos o meu muito obrigado.

Nota Prévia

O trabalho apresentado nesta dissertação engloba-se num projecto que visa o estudo e desenvolvimento de processos de união destinados ao processamento de ligações entre ligas com base no composto intermetálico γ -TiAl bem como entre estas e outros materiais.

Este projecto surgiu no seguimento de dois outros, (1) "Ligação Metal/Cerâmico, Caracterização Microestrutural e Mecânica", cujos principais objectivos residiam na optimização das propriedades mecânicas de ligações, processadas por brasagem activa, entre um vidro-cerâmico maquinável e o titânio cp, e (2) "Fabrico de novos materiais de matriz intermetálica para a indústria aeronáutica", cujos objectivos eram adequar, por manipulação da composição química, os materiais intermetálicos do tipo aluminetos de titânio (Ti_xAl_y), à sua utilização em regimes mais severos de temperatura, sem perda, ou mesmo com ganho, de processabilidade.

As ligas com base no composto γ -TiAl são particularmente apelativas para as indústrias automóvel, aeronáutica e aeroespacial, em virtude da sua baixa densidade e da capacidade em manter, a alta temperatura, níveis elevados de resistência mecânica específica, comparativamente aos materiais estruturais tradicionalmente utilizados nestas indústrias. No entanto, as ligas γ -TiAl carecem ainda da implementação na indústria, fundamentalmente por apresentarem, à temperatura ambiente, baixa ductilidade e reduzida tenacidade à fractura.

O desenvolvimento de técnicas de ligação adequadas torna-se fundamental para que as ligas γ -TiAl cheguem à fase de implementação, dado que grande parte das potenciais aplicações destas ligas envolverá necessariamente o processamento de ligações entre estas e outros materiais. Esta é a ideia base do projecto em que se insere o trabalho apresentado nesta dissertação.

No projecto estão a ser processadas ligações entre ligas γ -TiAl recorrendo a diversos processos, a saber: brasagem activa, brasagem por difusão, ligação por intermédio de multicamadas nanométricas de alumínio e de titânio depositadas por deposição catódica e ligação por difusão no estado sólido. O presente trabalho incide sobre o processamento de ligações por brasagem por difusão, tendo-se para o efeito seleccionado duas ligas de brasagem distintas, uma à base de titânio, cobre e níquel e outra à base de titânio e níquel, designadas comercialmente por Ticuni e Tini 67, respectivamente.

A liga Ticuni é utilizada como liga de brasagem em diversos estudos sobre a ligação por brasagem por difusão de ligas γ -TiAl. Em todos estes trabalhos é considerado que a liga de brasagem apresenta uma composição química homogénea, próxima da do eutético Ti-Cu-Ni, o que não corresponde à realidade. De facto, a liga é composta por três folhas: uma constituída por uma solução sólida de cobre - níquel, ensanduichada entre duas folhas de titânio. Consequentemente, os modelos propostos para o estabelecimento da ligação partem de um pressuposto errado e não

têm em consideração as alterações estruturais sofridas pela liga no decorrer do aquecimento até à temperatura de brasagem, cujo comportamento se assemelha a um par de difusão.

A liga Tini 67 apresenta uma constituição semelhante à da liga Ticuni, consistindo numa folha de níquel entre duas folhas de titânio. Apesar da liga Tini 67 constituir um sistema mais simples do que a liga Ticuni, e de ambas apresentarem temperaturas de liquidus semelhantes, o que à priori permite o processamento de ligações sensivelmente à mesma temperatura, não foram encontradas estudos referentes à sua utilização na brasagem de ligas γ -TiAl. Analisando as composições e as temperaturas de liquidus de ambas as ligas, verifica-se que a adição de cobre na liga Ticuni permite diminuir a temperatura de processamento em cerca de 20°C relativamente à liga Tini 67. Sabendo de antemão que o cobre não é o elemento que vai promover a reacção do líquido com a liga γ -TiAl, mas sim o titânio, a utilização da liga Tini 67 deverá resultar na formação de interfaces constituídas por uma menor diversidade de produtos de reacção, o que poderá ser vantajoso para o comportamento mecânico e/ou para a resistência à corrosão das ligações.

Os principais objectivos do trabalho apresentado são (i) o estudo dos mecanismos conducentes ao estabelecimento das ligações e (ii) a avaliação da influência da temperatura de processamento na composição química, nas características microestruturais das interfaces e nas propriedades mecânicas das ligações.

Refira-se finalmente que este projecto nunca obteve financiamento apesar de ter sido submetido, diversas vezes, a concursos para projectos de I&D. Não foi por isso que se deixou de trabalhar ¹, embora se tenha progredido mais lentamente e com dificuldades acrescidas. No entanto, parte do trabalho desenvolvido no âmbito do projecto, foi apresentado na conferência internacional THERMEC'2003, tendo suscitado o interesse de uma empresa norte americana (UES - Universal Energy Systems), por intermédio do Doutor Young-Won Kim. Em resultado, foi estabelecida uma colaboração entre a equipa do projecto e o Doutor Young-Won Kim que, de momento, consiste no fornecimento de ligas γ -TiAl destinadas ao processamento e caracterização mecânica de ligações.

¹A. Guedes, A.M.P. Pinto, M. Vieira, F. Viana, A.S. Ramos, M.T. Vieira, **Microstructural characterisation of γ -TiAl joints**, Key Engineering Materials, 230-232 (2002) 27.

A. Guedes, A.M.P. Pinto, M. Vieira, F. Viana, **The Influence of the Processing Temperature on the Microstructure of γ -TiAl Joints Brazed with a Ti-15-Cu-15Ni Alloy**, Materials Science Forum, 426-432 (2003) 4159.

A. Guedes, A.M.P. Pinto, M. Vieira, F. Viana, **Joining Ti-47Al-2Cr-2Nb with a Ti-Ni Braze Alloy**, 2nd International Materials Symposium (Materiais2003), Universidade de Nova de Lisboa, Costa da Caparica, Portugal, 14-16 April 2003.

A. Guedes, A.M.P. Pinto, M. Vieira, F. Viana, **Joining Ti-47Al-2Cr-2Nb with a Ti / (Cu, Ni) / Ti Clad-laminated Braze Alloy**, J. Mater. Sci. 38 (2003) 2409.

Resumo

O presente estudo incide sobre o processamento de ligações por brasagem por difusão entre a liga Ti-47Al-2Cr-2Nb (% atômica). Foram processadas ligações recorrendo a duas ligas de brasagem distintas, a saber: Ti-33Ni (% ponderal) e Ti-15Cu-15Ni (% ponderal). O processamento foi efectuado em vazio, entre 980 e 1200°C com um tempo de estágio de 10 minutos à temperatura de brasagem. Foram também efectuadas experiências, para ambas as ligas de brasagem, abaixo das respectivas temperaturas de solidus, com o intuito de obter informações complementares quanto aos principais mecanismos responsáveis pelo estabelecimento das ligações. As ligações obtidas com a liga de brasagem Ti-33Ni foram posteriormente tratadas termicamente, entre 1250 e 1400°C com tempos de estágio de 30 e de 240 minutos.

A microestrutura e a composição química das interfaces foram analisadas por Microscopia Electrónica de Varrimento (MEV) e por Espectroscopia de dispersão de Energias (EDS), respectivamente. As superfícies de fractura das amostras ligadas foram analisadas por MEV, EDS e por Difracção de Raios-X (DRX) e o comportamento mecânico das ligações foi estimado mediante a realização de ensaios de microdureza.

O processamento de ligações com a liga Ti-33Ni resulta na formação de interfaces compostas por duas camadas de reacção distintas, ambas essencialmente constituídas por α_2 -Ti₃Al e por TiNiAl. Quando o processamento é efectuado a 1150 ou a 1200°C, o composto γ -TiAl também é detectado nas Interfaces. Os tratamentos térmicos efectuados promovem a substituição da microestrutura das interfaces obtidas após brasagem por uma mistura composta por grãos monofásicos (de γ -TiAl e de α_2 -Ti₃Al) e de grãos constituídos por lamelas de γ -TiAl e de α_2 -Ti₃Al, com pequenas partículas de TiNiAl localizadas essencialmente nas fronteiras destes constituintes. O tratamento térmico efectuado a 1350°C com um tempo de estágio de 30 minutos não altera a composição nem a microestrutura da liga γ -TiAl, contrariamente ao efectuado a 1400°C, e induz uma dissolução mais intensa das partículas de TiNiAl, comparativamente ao tratamento efectuado a 1250°C com um tempo de estágio de 240 minutos.

Os ensaios de microdureza mostram que ambas as camadas de reacção são mais duras que os dois constituintes principais da liga γ -TiAl: os grãos de γ -TiAl e os grãos lamelares compostos por γ -TiAl e por α_2 -Ti₃Al. Estes ensaios também indicam que os tratamentos térmicos efectuados provocam uma diminuição da dureza das interfaces. Verificou-se também que a fractura das ligações obtidas após brasagem ocorre através do centro da interface, enquanto que as ligações tratadas termicamente fracturam através da interface e/ou pela liga γ -TiAl.

O processamento de ligações mediante a utilização da liga Ti-15Cu-15Ni resulta na formação de interfaces compostas por três camadas de reacção distintas, essencialmente constituídas por α_2 -Ti₃Al e por compostos intermetálicos Ti-Ni-Cu-Al e Ti-Ni-Cu. Todas as camadas de reacção são mais duras que os constituintes da liga γ -TiAl.

Abstract

The joining of a gamma based titanium aluminide alloy (Ti-47Al-2Cr-2Nb (at. %)) by diffusion brazing was investigated. Two different clad-laminated braze alloys were chosen as filler metal: Ti-33Ni (wt. %) and Ti-15Cu-15Ni (wt. %). Brazing was carried out in vacuum in the temperature range of 980 to 1200°C for 10 minutes. Experiments were also conducted below the solidus temperature of each filler alloy in the temperature range of 600 to 900°C, in order to obtain complementary informations about the mechanisms that promote the bonding between the titanium aluminide samples. The joints obtained by brazing with the Ti-33Ni braze alloy were subsequently heat treated between 1250 and 1400°C for 30 to 240 minutes.

The microstructure and the chemical composition of the interfaces were analysed by scanning electron microscopy (SEM) and by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), respectively. Microhardness tests performed across the interfaces were used to roughly predict the mechanical characteristics of the joints. The fracture surfaces of the joints were analysed by SEM, EDS and XRD (X-Ray diffraction).

Brazing with the Ti-33Ni alloy produced interfaces composed of two distinct layers, both essentially composed of α_2 -Ti₃Al and TiNiAl. When joints are brazed at 1150 and 1200°C, the γ -TiAl phase is also detected at the interface. After being heat treated the as-joined microstructure of the interface is always completely replaced by a mixture composed of γ -TiAl and α_2 -Ti₃Al single phase grains and of ($\alpha_2 + \gamma$) lamellar grains, with small TiNiAl particles dispersed mainly along the grain boundaries of both single phase and lamellar grains. Heat treating at 1350°C does not affect the microstructure neither the chemical composition of the intermetallic alloy, as does the heat treatment performed at 1400°C for 30 minutes, and induces a greater dissolution of the TiNiAl particles in comparison to heat treating at 1250°C for 240 minutes.

Microhardness tests showed that both reaction layers of the as-joined interfaces are harder than either the γ or the ($\alpha_2 + \gamma$) lamellar grains of the intermetallic alloy and that all heat treatments produce interfaces which present hardness values lower than those obtained after joining. The as-joined samples always fracture across the centre of the interface while the fracture of heat treated samples occurs either through the interface or through the intermetallic alloy.

Brazing with the Ti-15Cu-15Ni alloy produced layered interfaces consisting in three different reaction layers, which are essentially composed of α_2 -Ti₃Al and of Ti-Ni-Cu-Al and Ti-Ni-Cu intermetallic compounds. All reaction layers are harder than either the γ or the ($\alpha_2 + \gamma$) lamellar grains of the intermetallic alloy.

Índice

NOTA PRÉVIA.....	pp. i
RESUMO.....	iii
ABSTRACT.....	iv
1. Revisão bibliográfica sobre ligas γ-TiAl.....	1
1.1. Ligas γ -TiAl: materiais estruturais para o futuro.....	1
1.2. Aplicações das ligas γ -TiAl.....	4
1.2.1. Indústrias aeroespacial e aeronáutica.....	5
1.2.2. Indústria automóvel.....	9
1.3. Caracterização das ligas γ -TiAl.....	11
1.3.1. Estrutura e estabilidade térmica do composto intermetálico TiAl.....	11
1.3.2. Influência dos elementos de liga nas propriedades das ligas γ -TiAl.....	14
1.3.3. Influência da microestrutura nas propriedades das ligas γ -TiAl.....	18
1.3.4. Técnicas de processamento das ligas γ -TiAl.....	25
1.3.4.1. Fusão.....	26
1.3.4.2. Pulverometalurgia.....	30
1.3.4.2.1. Solidificação rápida.....	31
1.3.4.2.2. Síntese mecânica.....	32
1.3.4.2.3. Sinterização reactiva.....	33
1.3.4.2.4. Deformação plástica de pré-formas.....	34
1.4. Técnicas de ligação.....	38
1.4.1. Capilaridade, molhabilidade, espalhamento e molhabilidade reactiva.....	39
1.4.2. Brasagem e brasagem activa.....	44
1.4.3. Ligação por difusão no estado sólido.....	52
1.4.4. Brasagem por difusão.....	59
1.4.5. Soldadura.....	68
2. Procedimento experimental.....	71
2.1. Materiais.....	73
2.2. Técnicas experimentais.....	75
2.2.1. Processamento de ligações por brasagem por difusão.....	75
2.2.2. Tratamento térmico das ligações.....	77
2.2.3. Caracterização química e microestrutural das interfaces.....	78
2.2.4. Caracterização mecânica das interfaces.....	79
3. Resultados.....	81
3.1. Sistema γ -TiAl / Tini 67 / γ -TiAl.....	81
3.1.1. Evolução da microestrutura da liga de brasagem em função da temperatura.....	81
3.1.2. Processamento das ligações por brasagem por difusão.....	87
3.1.3. Caracterização mecânica das ligações obtidas após brasagem.....	93
3.1.4. Tratamento térmico das ligações.....	97

Índice de figuras

pp.

Figura 1 - Módulo de Young específico em função da temperatura das ligas γ -TiAl e de outros materiais estruturais.....	2
Figura 2 - Resistência específica em função da temperatura das ligas γ -TiAl e de outros materiais.....	3
Figura 3 - Módulo de Young específico em função da resistência específica, à temperatura ambiente, das ligas γ -TiAl e de outros materiais estruturais.....	3
Figura 4 - Protótipo de veículo espacial de lançamento reutilizável da NASA, Venture Star, no qual o TiAl é utilizado em sistemas de protecção térmica.....	7
Figura 5 - Estruturas internas de suporte de protótipos de veículos aeroespaciais feitas em chapa de γ -TiAl, elaboradas pela Goodrich Aerospace para o projecto Glenn da NASA.....	7
Figura 6 - Pás de turbinas elaboradas em γ -TiAl prontas a serem testadas.....	8
Figura 7 - Aspecto de um válvula de escape elaborada em γ -TiAl após um teste de 550 horas.....	9
Figura 8 - Rotor em γ -TiAl de um turbo-compressor de automóvel obtido por fundição.....	10
Figura 9 - Representação da célula unitária da estrutura cristalina tetragonal de faces centradas do TiAl.....	11
Figura 10 - Diagrama de equilíbrio Ti-Al.....	13
Figura 11 - Pormenor do diagrama de equilíbrio Ti-Al na zona de composições correspondente à maioria das ligas γ -TiAl com interesse tecnológico.....	14
Figura 12 - Evolução da ductilidade à temperatura ambiente de diversas ligas γ -TiAl em função do teor em alumínio.....	16
Figura 13 - Secção do diagrama de equilíbrio Ti-Al onde se indica, para a liga Ti-48Al, as temperaturas de recozimento conducentes à formação de diversos tipos de microestrutura.....	19
Figura 14 - Influência dos parâmetros de recozimento na microestrutura de uma liga Ti-48Al. Todas as estruturas foram estabilizadas a 950 °C durante 48 horas...	20
Figura 15 - Diagrama tensão-deformação ilustrativo da influência da microestrutura nas propriedades da liga T-47Al-1Cr-1V-2,5Nb. O tamanho de grão das estruturas lamelares indicadas decresce de A para B e de B para C.....	22
Figura 16 - Comparação da resistência à fluência entre uma liga obtida por pulverometalurgia com uma estrutura lamelar ultrafina e diversas ligas γ -TiAl.....	24
Figura 17 - Ligas γ -TiAl que apresentam estruturas de vazamento diferentes: a) liga Ti(47-48)Al-2Cr-2Nb em que α é a fase de solidificação primária; b) liga	

Ti-47Al-2Re em que β é a fase de solidificação primária.....	28
Figura 18 - Pás de turbinas em γ -TiAl, elaboradas por fundição de precisão.....	29
Figura 19 - Lingote de γ -TiAl com 190 mm de diâmetro produzido por fusão por arco eléctrico.....	29
Figura 20 - Diagrama de equilíbrio A-B, onde se indica qualitativamente a temperatura de início de reacção para a formação do composto intermetálico AB por sinterização reactiva.....	33
Figura 21 - Esquema de processamento da Plansee AG com vista à produção de componentes elaborados em γ -TiAl.....	36
Figura 22 - Chapa em Ti-48Al-2Cr obtida por laminagem.....	37
Figura 23 - Chapa em Ti-48Al-2Cr obtida por conformação superplástica.....	37
Figura 24 - Representação esquemática do princípio da atracção capilar. a) a água molha o vidro e há atracção capilar, uma coluna de líquido ergue-se entre as lamelas de vidro; b) o mercúrio não molha o vidro e não há atracção capilar.....	40
Figura 25 - Duas das configurações possíveis de uma gota de líquido em equilíbrio sobre a superfície de um sólido.....	41
Figura 26 - Comportamento de diferentes combinações sólido-líquido em equilíbrio a 900°C.....	42
Figura 27 - Ciclo térmico para a ligação por brasagem activa entre a alumina e a liga Fe-41Ni, mediante a utilização de uma folha de Cusil-ABA como liga de brasagem.....	47
Figura 28 - Representação esquemática do processo de ligação de um rotor elaborado em γ -TiAl a um veio em aço.....	50
Figura 29 - Estabelecimento da ligação por difusão no estado sólido. a) contacto inicial limitado a algumas microsaliências; b) aumento da área de contacto por deformação plástica e fluência das microsaliências; c) eliminação da maioria dos poros e migração da fronteira de grão da interface; d) no fim do processo, a fronteira de grão da interface é indistinguível das restantes fronteiras de grão da microestrutura.....	55
Figura 30 - Evolução da zona interfacial no decorrer do processamento de ligações por brasagem por difusão. a) camada intermédia inserida entre os materiais de base; b) fusão da camada intermédia; c) solidificação isotérmica do líquido formado na interface; d) homogeneização da composição química e da microestrutura entre a interface e os materiais de base.....	60
Figura 31 - Esquema do processo de ligação por brasagem por difusão aplicado à ligação do nítreto de silício.....	62
Figura 32 - Esquema representativo do modelo proposto para o estabelecimento de ligações por brasagem por difusão, aplicado a um sistema binário, simples e ideal, i.e., o material de base consiste numa solução sólida (AB) e a	

camada intermédia tem uma composição próxima do eutético A-B.....	63
Figura 33 - Fluxograma do procedimento experimental.....	72
Figura 34 - Microestrutura da liga γ -TiAl.....	74
Figura 35 - Microestrutura das ligas de brasagem: a) liga Tini 67; b) liga Ticuni.....	75
Figura 36 - Esquemas representativos da montagem das amostras e do ciclo térmico de brasagem.....	76
Figura 37 - Evolução da microestrutura da liga de brasagem em função da temperatura de processamento: a) inicial; b) 600°C; c) 750°C;d) 900°C. As camadas de reacção formadas são identificadas de 1 a 4.....	82
Figura 38 - Representação esquemática da microestrutura da liga à temperatura ambiente, onde se indica, para todas as temperaturas de ensaio, as espessuras e a composição química das diferentes camadas de reacção.....	83
Figura 39 - Micrografia exemplificativa da interacção entre a liga de brasagem e a liga γ -TiAl em resultado do ensaio efectuado a 900°C com 15 minutos de estágio: a) aspecto global; b) pormenor de uma zona onde se formou a camada de reacção.....	85
Figura 40 -Dureza de algumas das camadas de reacção formadas na liga Tini 67 após o ensaio a 900°C com tempo de estágio nulo, e evolução da dureza das folhas de titânio e de níquel em função da temperatura de ensaio.....	86
Figura 41 - Microestrutura da interface resultante do processamento de ligações com a liga Tini 67. Indicam-se também, para todas as temperaturas de processamento estudadas, as espessuras das diferentes camadas de reacção e da interface.....	88
Figura 42 - Interface resultante do processamento a 1150°C, onde se indica os três tipos de constituinte escuro detectados na interface; a) totalidade da interface; b) pormenor da camada A.....	90
Figura 43 - Distribuição dos elementos químicos através da interface. a) Imagem da interface onde se encontram indicadas as zonas analisadas para a determinação do perfil de composição; b) Perfil de composição do Ti, Al e Ni onde se indica também o valor da razão Ti:Al de cada zona analisada.....	92
Figura 44 - Série de indentações realizadas na interface resultante do processamento a: a) 1000°C; b) 1150°C.....	94
Figura 45 - Cortes perpendiculares à superfície de fractura de ligações processadas a 1150°C, onde se podem observar várias fissuras localizadas na camada B..	95
Figura 46 - Difractogramas das superfícies de fractura: a) ligação processada a 1100°C; b) ligação processada a 1150°C.....	96
Figura 47 - Interface das ligações processadas a 1150°C e tratadas termicamente a 1250°C, com um tempo de estágio de 240 minutos: a) aspecto global; b) pormenor de a), onde se indicam os diversos constituintes detectados.....	98
Figura 48 - Interface das ligações processadas a 1050°C e tratadas termicamente a	

1350°C, com um tempo de estágio de 10 minutos: a) aspecto global; b) pormenor de a), onde se indicam os diversos constituintes detectados.....	98
Figura 49 - Interface das ligações processadas a 1050°C, e tratadas termicamente a 1400°C, com um tempo de estágio de 10 minutos: a) aspecto global; b) pormenor de a), onde se indicam os diversos constituintes detectados.....	99
Figura 50 - Composição química típica dos diferentes constituintes detectados nas interfaces após tratamento térmico (ligação processada a 1050°C e posteriormente tratada termicamente a 1350°C durante 30 minutos).....	101
Figura 51 - Composição química dos constituintes detectados na interface da ligação processada a 1050°C e tratada termicamente a 1350°C durante 30 minutos. Somatório dos teores em: a) Ti e Al, b) Ni, Cr e Nb, c) Cr e Nb; d) quociente entre as fracções atómicas do Ti e do A.....	102
Figura 52 - Perfil de distribuição de titânio, alumínio e níquel através da interface para as ligações tratadas termicamente a 1250°C com um tempo de estágio de 240 minutos: a) zona da interface onde foram efectuadas as análises para determinar os perfis indicados em b).....	103
Figura 53 - Perfil de distribuição de titânio, alumínio e níquel através da interface para as ligações tratadas termicamente a 1350°C com um tempo de estágio de 30 minutos: a) zona da interface onde foram efectuadas as análises para determinar os perfis indicados em b)	104
Figura 54 - Perfil de distribuição de titânio, alumínio e níquel através da interface para as ligações tratadas termicamente a 1450°C com um tempo de estágio de 30 minutos: a) zona da interface onde foram efectuadas as análises para determinar os perfis indicados em b)	105
Figura 55 - Séries de indentações efectuadas nas interfaces de ligações tratadas termicamente a: a) 1250°C durante 240 minutos ; b) 1400°C durante 30 minutos.....	106
Figura 56 - Indentações efectuadas nalguns dos constituintes das interfaces após tratamento térmico: a) constituinte 3 ; b) constituinte 2 ; c) constituinte 1 após tratamento térmico a 1250°C; d) constituinte 1 após tratamento térmico a 1400°C.....	107
Figura 57 - Imagens da interface de uma amostra tratada termicamente a 1350°C durante 30 minutos que fracturou através da interface após ter sido sujeita a um esforço de corte.....	108
Figura 58 - Difractograma da superfície de fractura de uma amostra processada a 1150°C e tratada termicamente a 1250°C com um tempo de estágio de 240 minutos.....	108
Figura 59 - Evolução da microestrutura da liga de brasagem em função da temperatura de processamento. a) inicial; b) 700°C; c) 800°C;d) 900°C. As camadas de reacção formadas são identificadas de 1 a 5	110
Figura 60 - Representação esquemática da microestrutura da liga à temperatura	

ambiente, onde se indica, para todas as temperaturas de ensaio, as espessuras e a composição química das diferentes camadas de reacção.....	111
Figura 61 - Dureza de algumas das camadas de reacção formadas na liga Ticuni e evolução da dureza das folhas de titânio e de (Cu, Ni) em função da temperatura de ensaio.....	112
Figura 62 - Microestrutura da interface para as várias temperaturas de processamento estudadas.....	114
Figura 63 - a) Espessuras das diferentes camadas de reacção e da interface, em função da temperatura de processamento; b) Interface resultante do processamento a 1150°C, onde se indica dois tipos de constituinte escuro detectados nas interfaces.....	115
Figura 64 - Microestrutura das zonas peculiares detectadas na camada C, onde se indica a composição química das partículas grosseiras localizadas no centro da interface. a) processamento efectuado a 980°C; b) processamento efectuado a 1000°C.....	119
Figura 65 - Variação, através da interface, do teor em Ti, Al, Cu e Ni bem como da relação Ti:Al. a) imagem da interface onde se encontram indicadas as zonas analisadas para a determinação do perfil de distribuição; b) perfil de distribuição do Ti, Al e Cu e Ni onde se indica também o valor da quociente Ti:Al de cada zona analisada.....	120
Figura 66 - Difractogramas de superfícies de fractura: a) ligação processada a 1100°C; b) ligação processada a 1150°C.....	121
Figura 67 - Indentações efectuadas na interface: a) ligação processada a 1000°C; b) ligação processada a 1100°C (camada C)	122
Figura 68 - Possível constituição, à temperatura ambiente, das camadas de reacção formadas na liga de brasagem após os ensaios efectuados abaixo da temperatura de solidus.....	126
Figura 69 - Diagrama de equilíbrio Ti-Ni, onde se indica a composição das camadas de reacção detectadas após o ensaio efectuado a 900°C com tempo de estágio nulo.....	127
Figura 70 - Representação esquemática de possíveis transformações sofridas pela liga de brasagem, no decorrer do aquecimento até à formação do líquido....	129
Figura 71 - Diagrama de equilíbrio Ti-Al, onde se indicam os valores das fracções atómicas Ti:Al entre os quais os compostos α_2 -Ti ₃ Al e γ -TiAl são estáveis.....	133
Figura 72 - Secção isotérmica a 750°C do diagrama de equilíbrio Ti-Ni-Al, onde se indicam, para todas as temperaturas de processamento estudadas, os pontos correspondentes à composição do constituinte claro.....	134
Figura 73 - Secção do diagrama de equilíbrio Ti-Al, indicando a relação Ti:Al das zonas periféricas e centrais das interfaces bem como a dos constituintes 3 e 4, para os diferentes tratamentos térmicos efectuados.....	141
Figura 74 - Secções do diagrama de equilíbrio Ti-Ni-Al a 1227 e a 1327°C.....	142

Figura 75 - Variação, através da interface, do somatório dos teores em Cr, Nb e Ni, após os diferentes tratamentos térmicos efectuados. a) Imagens das interfaces onde se encontram indicadas as zonas analisadas para a determinação dos perfis de composição; b) Perfil de composição (Cr + Nb + Ni) da interface após tratamento térmico.....	144
Figura 76 - Possível constituição, à temperatura ambiente, das camadas de reacção formadas na liga de brasagem após os ensaios efectuados abaixo da temperatura de solidus.....	148
Figura 77 - Secção isotérmica a 800°C do diagrama de equilíbrio Ti-Cu-Ni, onde se encontram marcadas as composições de camadas de reacção detectadas após o ensaio efectuado a 800°C.....	149
Figura 78 - Secções verticais do diagrama de equilíbrio Ti-Cu-Ni.....	151
Figura 79 - Secções isotérmicas a 750°C e a 500°C dos diagramas de equilíbrio Ti-Ni-Al e Ti-Cu-Al, respectivamente, onde se encontram marcadas as composições de alguns dos constituintes detectados nas interfaces.....	155
Figura 80 - Microestrutura da camada C resultante do processamento a 1050°C, onde são detectadas partículas zonadas de um constituinte claro.....	156

Índice de tabelas

	pp.
Tabela 1 - Potenciais aplicações de ligas γ -TiAl na indústria aeronáutica.....	8
Tabela 2 - Dados relativos à estrutura cristalina de algumas das fases até agora identificadas, na zona rica em titânio, em sistemas Ti-Al e Ti-Al-M.....	12
Tabela 3 - Influência da microestrutura nas propriedades mecânicas da liga Ti-48Al-2Cr-2Nb.....	25
Tabela 4 - Estimativa do teor mínimo de adição de elementos de liga de forma a promover β como fase primária de solidificação.....	28
Tabela 5 - Composição química e temperaturas de liquidus e de solidus de algumas ligas de brasagem e de brasagem activa comercialmente disponíveis.....	45
Tabela 6 - Sistemas de materiais e tipo de forno utilizados no processamento de ligações por brasagem e brasagem activa, envolvendo ligas γ -TiAl.....	51
Tabela 7 - Variáveis de processamento (temperatura (T), tempo (t) e pressão (p)), conducentes à resistência mecânica máxima das ligações.....	51
Tabela 8 - Resistência mecânica máxima de ligações processadas por brasagem e brasagem activa, envolvendo ligas γ -TiAl.....	52
Tabela 9 - Sistemas de materiais e tipo de forno, utilizados no processamento de ligações por difusão no estado sólido, envolvendo ligas γ -TiAl.....	58
Tabela 10 - Variáveis de processamento (temperatura (T), tempo (t) e pressão (p)), conducentes à resistência mecânica máxima das ligações.....	58
Tabela 11 - Resistência mecânica máxima de ligações processadas por difusão no estado sólido, envolvendo ligas γ -TiAl.....	59
Tabela 12 - Alguns exemplos de camadas intermédias utilizadas em estudos sobre ligação por brasagem por difusão.....	61
Tabela 13 - Sistemas de materiais e tipo de forno utilizados no processamento de ligações por brasagem por difusão, envolvendo ligas γ -TiAl.....	67
Tabela 14 - Variáveis de processamento (temperatura (T), tempo (t) e pressão (p)), conducentes à resistência mecânica máxima das ligações.....	67
Tabela 15 - Resistência mecânica máxima de ligações processadas por brasagem por difusão, envolvendo ligas γ -TiAl.....	68
Tabela 16 - Composição química e temperaturas de liquidus e das solidus das ligas de brasagem.....	74
Tabela 17 - Temperaturas e tempos de estágio dos ensaios efectuados.....	77
Tabela 18 - Temperatura e tempo de estágio dos tratamentos térmicos efectuados nas ligações processadas com a liga Tini 67.....	78
Tabela 19 - Metodologia adoptada para a preparação de amostras para análise das interfaces por MEV (dados referentes ao polimento automático de três amostras em simultâneo).....	78
Tabela 20 - Composição química média dos diferentes constituintes detectados na interface em função da temperatura de brasagem.....	91

Tabela 21 - Dureza (HV (15gf)) da camada A e dos constituintes da camada B, em função da temperatura de processamento.....	94
Tabela 22 - Espessura das interfaces após tratamento térmico.....	100
Tabela 23 - Composição química dos diferentes constituintes detectados na interface das ligações processadas a 1050 °C, e posteriormente tratadas termicamente a 1350°C durante 30 minutos.....	101
Tabela 24 - Dureza dos constituintes detectados nas interfaces após tratamento térmico.....	107
Tabela 25 - Composição química média dos diferentes constituintes detectados na interface em função da temperatura de brasagem.....	117
Tabela 26 - Dureza (HV (15 gf)) das camadas de reacção / constituintes detectados nas interfaces após brasagem.	123

1. Revisão bibliográfica sobre ligas γ -TiAl

1.1. Ligas γ -TiAl: materiais estruturais para o futuro

Os compostos intermetálicos representam uma classe emergente de materiais cujo conjunto peculiar de propriedades lhes confere o estatuto de fortes candidatos à substituição, a médio-longo prazo, de diversas ligas e materiais tradicionalmente utilizados em aplicações estruturais a média e alta temperatura, bem como em aplicações não estruturais em que as propriedades eléctricas, térmicas, magnéticas e a resistência à corrosão destes compostos são fundamentais [1, 2].

Desde o início dos anos 80 que os compostos intermetálicos deixaram de ser considerados *curiosidades* com interesse meramente laboratorial ou fases cuja precipitação nas ligas metálicas convencionais deveria ser a todo o custo evitada ou controlada. Desde então, uma forte aposta na investigação e desenvolvimento no domínio dos intermetálicos tem levado à identificação de um leque crescente de potenciais aplicações de ligas com base nestes compostos [3].

Actualmente é possível destacar quatro classes de compostos intermetálicos - TiAl, NiAl, FeAl, MoSi₂ - cujo grau de maturidade lhes permite começar a competir em determinadas aplicações com os materiais tradicionais [2, 3]. De entre estes, o TiAl é aquele que está mais próximo da implementação industrial, prevendo-se que durante esta década se inicie a produção de diversos componentes estruturais elaborados em ligas com base neste composto.

A baixa densidade das ligas baseadas no TiAl (3,7 - 4,0 g.cm⁻³), também designadas por ligas γ -TiAl, aliada à manutenção de níveis elevados de resistência mecânica a alta temperatura [4-10], torna-as particularmente atractivas para as indústrias em que a redução do peso e a resistência mecânica a alta temperatura dos componentes sejam critérios fundamentais na selecção dos materiais estruturais.

O potencial das ligas γ -TiAl encontra-se ilustrado nas figuras 1 a 3, onde se compara algumas das suas propriedades, normalizadas pela densidade, com as de diversos materiais estruturais.

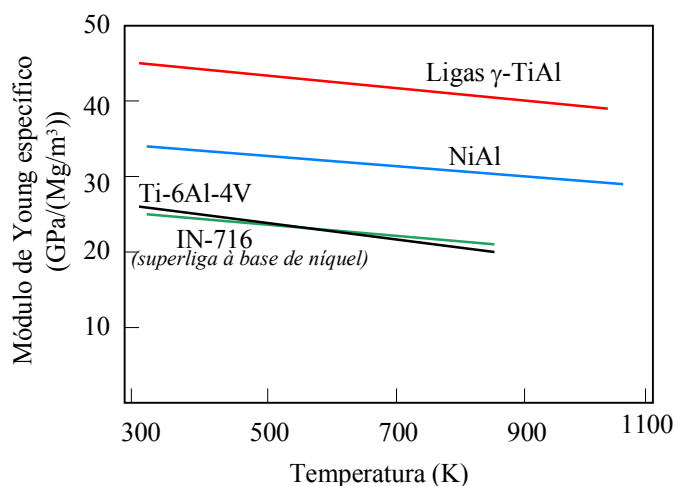


Figura 1 -- Módulo de Young específico em função da temperatura das ligas γ -TiAl e de outros materiais estruturais. Adaptado de [3].

As ligas γ -TiAl possuem um módulo de Young específico que é 50 a 70% superior aos das ligas de titânio e mantêm, comparativamente aos materiais indicados na figura 1, níveis de rigidez mais elevados em toda a gama de temperaturas. A resistência mecânica específica das ligas γ -TiAl é superior à das superligas à base de níquel, e à das ligas de titânio para temperaturas superiores a 225 °C (figura 2). Comparando a relação entre o módulo de Young específico e a resistência mecânica específica, verifica-se que as ligas γ -TiAl igualam ou superam todos os materiais estruturais indicados na figura 3, à exceção das ligas de berílio [3].

A grande desvantagem das ligas γ -TiAl reside na sua baixa ductilidade (1 a 4%) e tenacidade à fractura à temperatura ambiente (12 a 35 MPa.m^{1/2}) [4-6]. Não é por isso de estranhar que uma parte substancial da investigação desenvolvida no domínio das ligas com base no TiAl se tenha centrado na tentativa de melhorar estas propriedades.

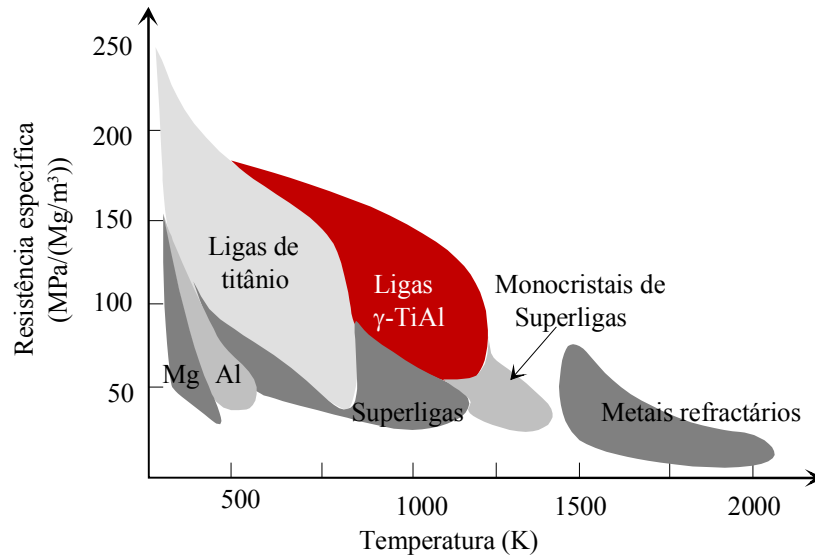


Figura 2 - Resistência específica em função da temperatura das ligas γ -TiAl e de outros materiais. Adaptado de [3].

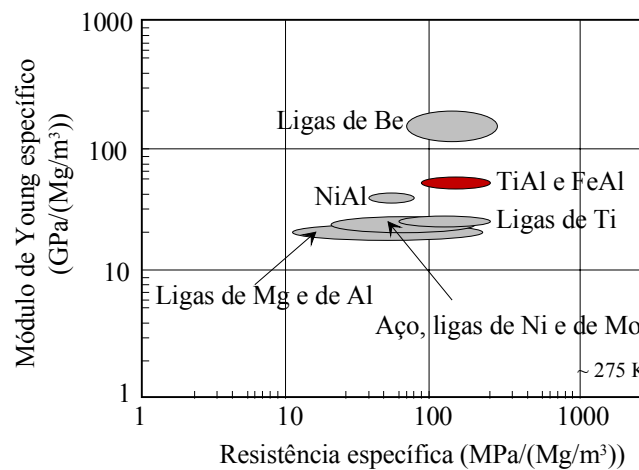


Figura 3 - Módulo de Young específico em função da resistência específica, à temperatura ambiente, das ligas γ -TiAl e de outros materiais estruturais. Adaptado de [3].

As indústrias aeronáutica e aeroespacial, em primeira instância, e a indústria automóvel têm constituído a principal força motriz do desenvolvimento verificado no domínio dos compostos intermetálicos e, em particular, das ligas γ -TiAl. A necessidade de se chegar mais longe, mais rapidamente, em maior segurança e com custos cada vez mais reduzidos, está na base do afino com que é perseguido nestas indústrias o desenvolvimento e a implementação de materiais cada vez mais *competitivos*. A melhoria do desempenho dos motores e turbinas - aumento da potência, melhoria da fiabilidade, redução do consumo e diminuição das emissões

poluentes - é fundamental para atingir estes objectivos. É precisamente na concepção de diversos componentes e estruturas de turbinas de aviões e de motores de automóveis que se antevê o domínio preferencial de aplicação das ligas γ -TiAl [1, 11-15].

1.2. Aplicações das ligas γ -TiAl

Apesar dos potenciais benefícios resultantes da implementação de ligas γ -TiAl na elaboração de diversos componentes e estruturas de turbinas de aviões e de veículos aeroespaciais, até ao momento, nenhuma foi seleccionada para integrar o ciclo produtivo [11].

São vários os factores que podem ser apontados como causa da relutância que a indústria tem demonstrado em adoptar as ligas γ -TiAl como materiais estruturais. O principal é, sem dúvida, não terem sido identificadas aplicações em que a substituição dos materiais tradicionais por ligas γ -TiAl resultasse numa diminuição apreciável e inequívoca dos custos ou num balanço altamente favorável em termos de benefícios-custos [11].

Outro factor significativo é a mudança da política adoptada pela indústria aeroespacial durante a última década; a linha prioritária aponta para a diminuição dos custos associados quer ao desenvolvimento de novas tecnologias e materiais quer aos riscos resultantes da sua implementação, e não para os ganhos decorrentes da melhoria do desempenho e do aumento do ciclo de vida dos componentes. Em regra, tais ganhos estão associados ao desenvolvimento e implementação de tecnologias inovadoras que geralmente conduzem ao aumento dos custos do processo. Assim, no seio da indústria tradicionalmente pioneira na implementação de materiais estruturais *revolucionários*, vive-se actualmente numa conjuntura desfavorável ao desenvolvimento e implementação de novos materiais [3].

A renitência dos projectistas em alterar as metodologias, sem a perspectiva de colherem benefícios indubitáveis, é outro dos obstáculos com que se depara a implementação de materiais de baixa ductilidade, como as ligas γ -TiAl, em aplicações estruturais. Tome-se como exemplo a indústria aeronáutica, em que os valores mínimos de ductilidade e tenacidade ainda não foram estabelecidos para diversas aplicações potenciais das ligas γ -TiAl; toda a experiência está baseada no emprego de superligas relativamente dúcteis e de ligas de titânio. A falta de experiência, e a consequente falta de confiança, na produção de componentes elaborados em materiais de baixa ductilidade, acarreta um risco demasiado elevado para que estes materiais sejam actualmente implementados no ciclo produtivo [11].

A indústria automóvel será provavelmente a primeira a adoptar ligas γ -TiAl na produção em massa de diversos componentes, apesar de normalmente se associar estas ligas a aplicações relacionadas com as indústrias aeronáutica e aeroespacial. De facto, a Mitsubishi foi pioneira no desenvolvimento e implementação de rotores de turbo-compressores elaborados em γ -TiAl [14]. O interesse estendeu-se a vários construtores europeus, nomeadamente alemães [13], que em parceria com os governos, estão a avaliar a viabilidade de utilizar ligas γ -TiAl na produção em serie destes componentes. Se se começar a generalizar a utilização de ligas γ -TiAl em componentes de veículos de passageiros, mediante métodos de produção economicamente viáveis, é possível que dentro de cinco anos as portas de um mercado com enormes potencialidades estejam abertas para estes novos materiais estruturais, independentemente da situação vivida nas indústrias aeronáutica e aeroespacial [11].

1.2.1. Indústrias aeroespacial e aeronáutica

Historicamente, a maioria dos progressos realizados na aviação e na exploração espacial estão relacionados com o desenvolvimento de melhores e inovadores sistemas de propulsão. Sistemas de propulsão capazes de conferir maior potência,

mais leves e económicos, requerem muitas vezes o desenvolvimento e a implementação de novos materiais.

No âmbito da pesquisa espacial, a realização de projectos, tais como o de aeronaves hipersónicas (velocidades superiores a mach 5), fomentará o desenvolvimento da exploração espacial, mediante a redução dos custos de acesso a órbitas baixas. Estas aeronaves serão reutilizáveis e projectadas para descolarem e aterrarem como aviões. O regime de voo hipersónico sujeita as estruturas a cargas e temperaturas elevadas e induz fortes gradientes térmicos na estrutura da aeronave, uma vez que a trajectória de voo é substancialmente diferente da das aeronaves impulsionadas por foguetes bem como da dos aviões convencionais. Assim, os veículos hipersónicos requerem a utilização de materiais com determinadas especificidades, tais como elevada resistência a alta temperatura, baixa densidade, durabilidade, resistência ambiental, estabilidade térmica e a facilidade de serem processados em produtos que possuam a forma adequada para satisfazer os requisitos aerodinâmicos [1].

A NASA tem utilizado ligas γ -TiAl em protótipos de veículos de lançamento reutilizáveis, nomeadamente em parte da fuselagem do X33 e em sistemas de protecção térmica do Venture Star (figura 4) [11, 12]. Estes protótipos são os embriões dos veículos que irão substituir o “vai-e-vem” espacial e inserem-se em projectos que visam facilitar o transporte de carga e de seres humanos ao limiar do espaço. A Plansee AG desenvolveu e aperfeiçoou um processo de laminagem que possibilitou a produção de chapa de γ -TiAl a um custo aceitável. Conjuntamente com a Pratt and Whitney, a Plansee AG também desenvolveu processos de conformação e processos de união que foram utilizados, pela BF Goodrich Aerospace, na elaboração de estruturas interiores de suporte (figura 5), feitas a partir de chapa de ligas γ -TiAl, para estes veículos experimentais [11, 12].

Na indústria aeronáutica a melhoria da eficiência das turbinas depende fortemente do aumento da relação potência/peso. A potência é obtida a partir de uma importante compressão dos gases, gerada pela rotação de vários componentes, nos quais é induzido um sobreaquecimento devido à própria rotação. A diminuição do

peso dos componentes em rotação permitirá melhorar o desempenho dos motores, uma vez que grande parte do nível de tensão a que estão sujeitos é gerado por forças centrífugas que aumentam com o peso e a velocidade de rotação; a estas tensões somam-se as de origem térmica, geradas pelos gradientes de temperatura induzidos nos componentes. A diminuição do peso dos componentes permite o aumento da velocidade de rotação, para o mesmo nível de tensão induzido [1].



Figura 4 - Protótipo de veículo espacial de lançamento reutilizável da NASA, Venture Star, no qual o TiAl é utilizado em sistemas de protecção térmica (representação artística) [16].

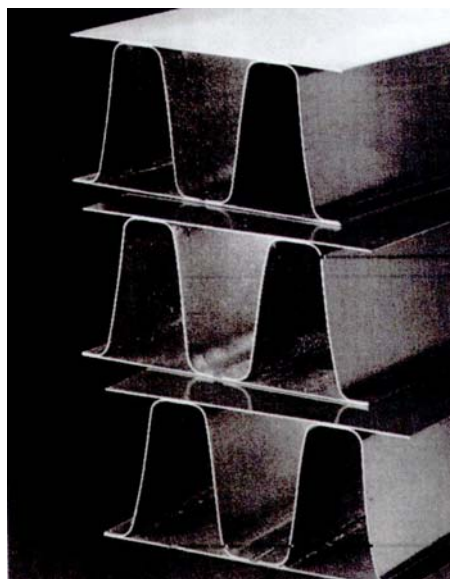


Figura 5 - Estruturas internas de suporte de protótipos de veículos aeroespaciais feitas em chapa de γ -TiAl, elaboradas pela Goodrich Aerospace para o projecto Glenn da NASA [12].

Uma das formas de suplantar as fortes tensões a que alguns dos componentes estão sujeitos, consistiria em substituir as superligas à base de níquel por ligas baseadas em compostos intermetálicos, como o TiAl, se não fosse a sua baixa ductilidade e tenacidade à fractura. Os riscos associados à implementação de ligas γ -TiAl em componentes rotativos é actualmente demasiado elevado [1], embora nos ensaios efectuados o desempenho dos componentes elaborados nestas ligas tenha sido, em regra, bastante positivo [1, 11, 12]. De momento, parece ser mais provável a aplicação de ligas γ -TiAl em componentes rotativos sujeitos a tensões relativamente baixas, como pás de turbinas (figura 6), ou em componentes estruturais fixos, nos quais a elevada rigidez, baixa densidade e resistência a alta temperatura das ligas γ -TiAl se tornam particularmente apelativas [1, 11]. Na tabela 1 indicam-se potenciais aplicações das ligas γ -TiAl na indústria aeronáutica.

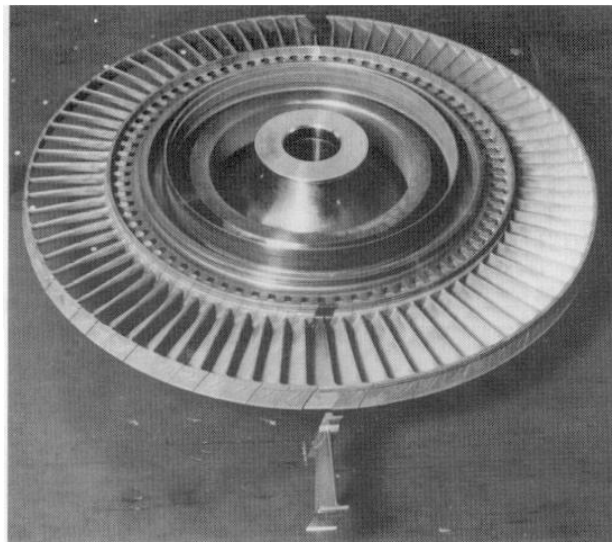


Figura 6 - Pás de turbinas elaboradas em γ -TiAl prontas a serem testadas [17].

Tabela 1 - Potenciais aplicações de ligas γ -TiAl na indústria aeronáutica [2].

Componente	Designação do projecto
Pás de turbina de baixa pressão	CF6-80C2; GE 90
Suportes para vedantes em carbono	F414
Estruturas de suporte	GE 90
Amortecedores de pás de turbina	Allison
Diversos componentes	High Speed Civil Transport (HSCT)

1.2.2. Indústria automóvel

De forma a aumentar a potência dos motores de automóveis e reduzir o consumo, é vital aumentar a sua velocidade de rotação e diminuir as perdas por atrito. A substituição dos materiais tradicionais utilizados na elaboração de componentes rotativos ou com movimento alternado, por materiais mais leves, cujo desempenho a alta temperatura seja semelhante ou superior, torna-se fundamental para atingir estes objectivos [1, 9, 18]. A utilização de válvulas de escape (figura 7) e de rotores de turbinas de turbo-compressores elaborados em ligas γ -TiAl, poderá ajudar a concretizá-los.

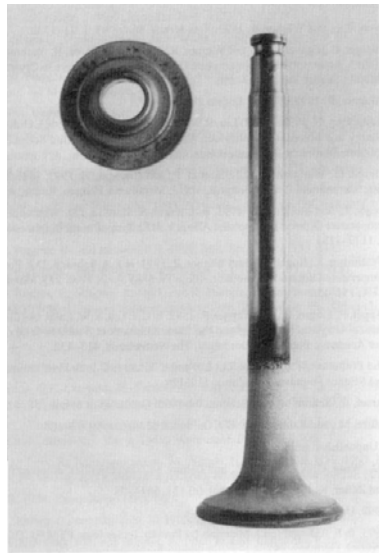


Figura 7 - Aspecto de uma válvula de escape elaborada em γ -TiAl após um teste de 550 horas [17].

De facto, a substituição de válvulas de escape em aço inoxidável por válvulas elaboradas em ligas γ -TiAl, significativamente mais leves e com melhor desempenho a alta temperatura, revelou-se particularmente atractiva [9, 11, 19], uma vez que nos testes efectuados verificou-se haver um aumento da potência dos motores em cerca de 8%, devido ao aumento da rotação [11]. Os custos de produção destas válvulas, para serem utilizadas em veículos de passageiros, são significativamente mais elevados do que os das válvulas em aço inoxidável, e o balanço em termos de benefícios-custos nada decidiu quanto à sua implementação

no ciclo produtivo [11]. No entanto, a Howmet produziu e testou válvulas em γ -TiAl para várias equipas de competição da Europa, bem como dos Estados Unidos, esperando implementá-las no ciclo produtivo de carros de alta competição [11]. Este facto reveste-se de extrema importância, dada a frequência com que a tecnologia desenvolvida e aplicada em alta competição acaba por ser transferida, mais tarde, para os veículos destinados ao consumidor.

A substituição de superligas à base de níquel por ligas γ -TiAl na elaboração de rotores, permite reduzir o peso destes componentes e consequentemente diminuir o seu momento de inércia. Desta forma, a resposta à aceleração dos motores a gasolina é significativamente melhorada. Nos motores a diesel a utilização destes rotores também acarreta benefícios, uma vez que provoca uma redução da quantidade de partículas nos fumos de escape [9, 15, 19]. Na figura 8 apresenta-se um rotor obtido por fundição, produzido pela Howmet, que foi testado com sucesso. A Mitsubishi foi, como já referido, o primeiro construtor automóvel a implementar, em modelos de veículos recentes, rotores elaborados em ligas γ -TiAl obtidos por fundição de precisão. Uma vez que o período de implementação deste componente automóvel é muito mais curto, comparativamente ao período de implementação de componentes na indústria aeronáutica, é possível que a indústria automóvel se torne, a médio prazo, no mercado de eleição para as ligas γ -TiAl [11, 12, 14]. O interesse demonstrado por vários construtores automóveis e governos europeus na avaliação do potencial das ligas γ -TiAl na elaboração destes componentes [11], constitui, sem dúvida, um excelente augúrio.

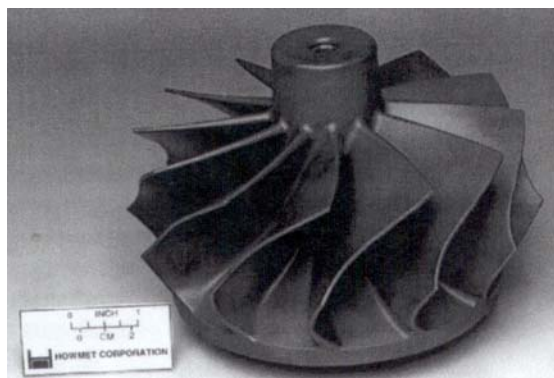


Figura 8 - Rotor em γ -TiAl de um turbo-compressor de automóvel obtido por fundição [11].

1.3. Caracterização das ligas γ -TiAl

1.3.1. Estrutura e estabilidade térmica do composto intermetálico TiAl

O composto intermetálico TiAl, também designado por fase γ , apresenta uma estrutura cristalina ordenada tetragonal de faces centradas, podendo dissolver entre 49 e 65% Al (% atômica). A estrutura cristalina deste intermetálico, que se encontra representada na figura 9, caracteriza-se por apresentar os planos (002) alternadamente constituídos por átomos de Ti ou por átomos de Al e pelo seu baixo grau de tetragonalidade; $c/a=1,02$ para a composição equiatômica [4-6, 20], podendo chegar a 1,03 com o aumento do teor em alumínio [5, 20]. Considera-se que a estrutura deste composto se mantém ordenada até à temperatura de fusão ($\approx 1440^\circ\text{C}$) [4].

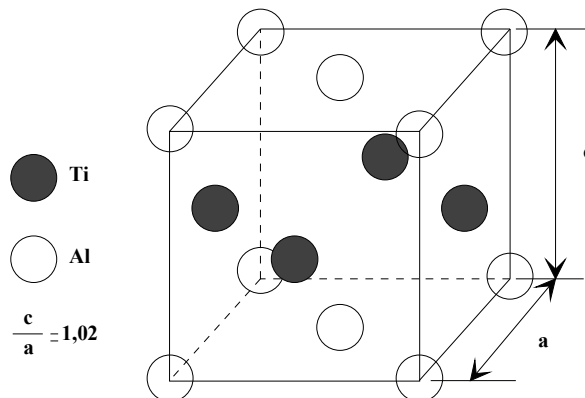


Figura 9 - Representação da célula unitária da estrutura cristalina tetragonal de faces centradas do TiAl.

Refira-se que um composto intermetálico ordenado pode ser definido como sendo uma fase, constituída por dois ou mais elementos metálicos, que necessita de duas ou mais sub-malhas espaciais para que a sua estrutura cristalina seja definida. As estruturas ordenadas conferem propriedades atractivas para aplicações a alta temperatura, a saber: resistência mecânica, rigidez e resistência à oxidação. Este conjunto de propriedades advém da ordem a longa distância que caracteriza estas estruturas e, em resultado da qual, a alta temperatura, a mobilidade das

deslocações, bem como a cinética dos fenômenos controlados por difusão, se mantêm reduzidas [6].

As ligas γ -TiAl, cujo teor em Al se situa entre 35 e 65% (% atômica), são, em termos genéricos, classificadas segundo dois tipos: ligas bifásicas e ligas monofásicas. As ligas bifásicas consistem numa mistura das fases γ -TiAl e α_2 -Ti₃Al enquanto que as monofásicas são compostas por γ -TiAl. Ambas as fases dissolvem substitucionalmente determinados elementos de liga, que são adicionados com o intuito de alterar as propriedades da liga e/ou de promover a formação de um determinado tipo de microestrutura [1]. Uma pequena percentagem da fase β do titânio na sua forma ordenada, designada por B2 [20, 21] ou por β_0 [5], que é estabilizada por adições de Cr, Nb, Mo, V, Ta, Fe, Re ou W [5, 22] poderá também fazer parte da constituição das ligas γ -TiAl. Na tabela 2 apresentam-se alguns dados relativos à estrutura cristalina de algumas das fases até agora identificadas, na zona rica em titânio, em sistemas Ti-Al e Ti-Al-M.

Tabela 2 - Dados relativos à estrutura cristalina de algumas das fases até agora identificadas, na zona rica em titânio, em sistemas Ti-Al e Ti-Al-M [20].

Fase	Símbolo da estrutura	Estrutura cristalina	Grupo espacial	Notação de Pearson	Parâmetros de malha (nm)	
					a	c
Ti (α)	A3	HC	P6 ₃ / mmc	hP2	0,29508	0,46885
Ti (β)	A2	CCC	Im3m	cI2	0,33132	-
Ti ₃ Al (α_2)	D0 ₁₉	Hexagonal (O)	P6 ₃ / mmc	hP8	0,5782	0,4629
TiAl (γ)	L1 ₀	Tetragonal de faces centradas (O)	P4 / mmm	tP4	0,4005	0,4070
B2*	B2	CCC (O)	Pm3m	cP2	0,3220	-
ω	-	Hexagonal	P6 / mmm	-	0,46	0,58
ω''	-	Trigonal	P3m1	-	0,4555	0,5542

(O) - Estrutura ordenada. * - Sistema Ti-Al-M, sendo M um elemento estabilizador de β ; as fases ω e ω'' resultam da decomposição da fase B2 no arrefecimento.

A análise do diagrama de equilíbrio do sistema Ti-Al que se encontra representado na figura 10, indica a existência de 3 soluções sólidas terminais, Ti

(β), Ti (α) e (Al) e de vários compostos intermetálicos nomeadamente, Ti_3Al , TiAl, TiAl_2 e TiAl_3 . Os compostos mais ricos em titânio, Ti_3Al e TiAl, apresentam um vasto domínio de solubilidade, contrariamente ao TiAl_3 cuja estabilidade se encontra limitada a um intervalo de composições apertado e ao TiAl_2 que apresenta uma estequiometria fixa [23].

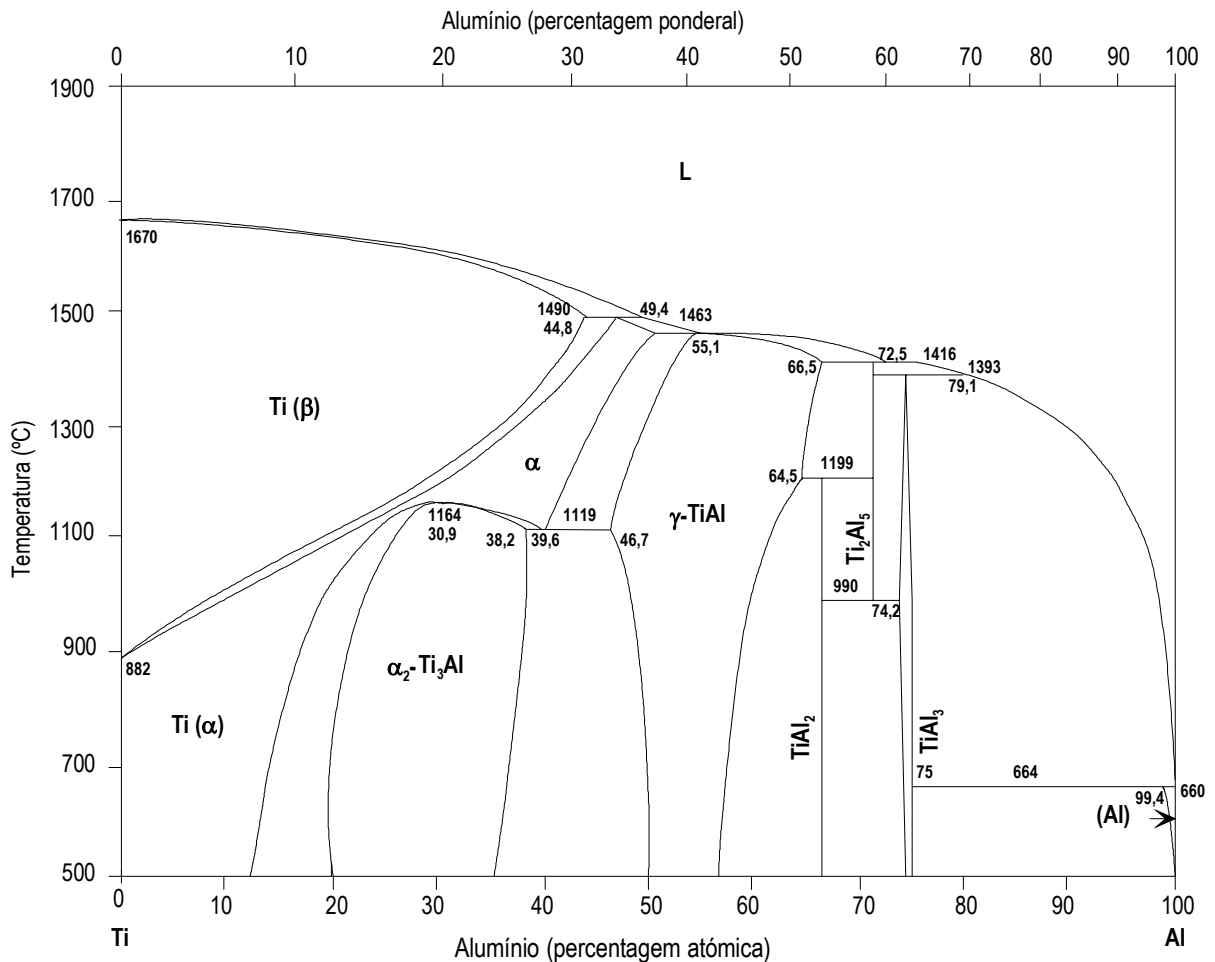


Figura 10 - Diagrama de equilíbrio Ti-Al [24].

Uma ampliação do diagrama na zona de composições correspondente à maioria das ligas γ -TiAl com interesse tecnológico, cuja composição se situa, genericamente, entre 45% e 50% Al (% atômica), está representada na figura 11. O diagrama indica que a solidificação destas ligas ocorre segundo as reacções peritéticas $\beta + \text{L} \rightarrow \alpha$ e $\alpha + \text{L} \rightarrow \gamma$. No estado sólido a fase α , com 39,6% Al (% atômica), sofre a 1119°C a reacção eutectóide, decompondo-se em α_2 e γ . A fase α_2 sofre uma transformação ordem-desordem, cujo ponto de congruência corresponde a 30,9 % de alumínio a 1164°C.

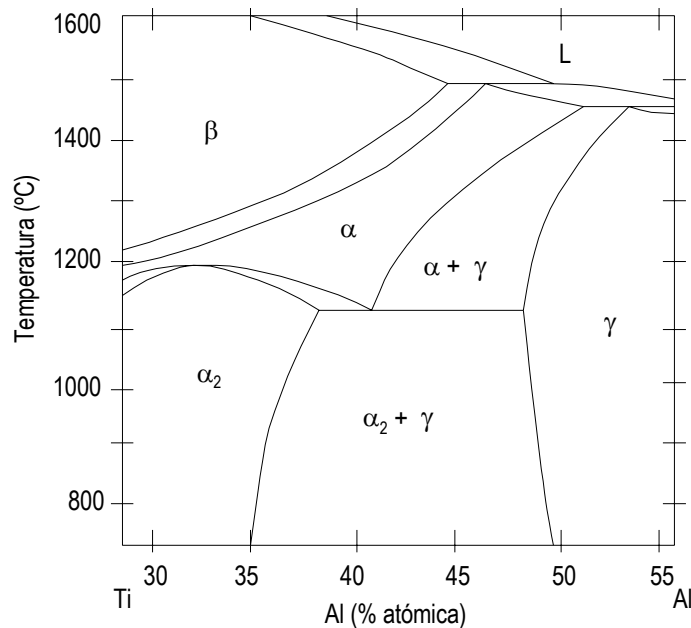


Figura 11 – Pormenor do diagrama de equilíbrio Ti-Al na zona de composições correspondente à maioria das ligas γ -TiAl com interesse tecnológico.

1.3.2. Influência dos elementos de liga nas propriedades das ligas γ -TiAl

As propriedades das ligas γ -TiAl são fortemente afectadas pelas suas características microestruturais e estas, por seu turno, são condicionadas pela composição química, nomeadamente pelo teor em alumínio [4, 25, 26]. As ligas γ -TiAl apresentam uma composição típica de Ti-(46 a 52)Al-(1 a 10)M (% atômica), sendo M pelo menos um dos seguintes elementos : V, Cr, Mn, Nb, Ta, W e Mo. As ligas monofásicas contêm geralmente elementos de liga tais como o Nb ou Ta que promovem o aumento da resistência mecânica e da resistência à oxidação. O papel dos elementos de liga nas ligas bifásicas é o de promover o aumento da ductilidade (V, Cr, Mn), da resistência à oxidação (Nb, Ta) ou a melhoria de um conjunto de propriedades [20].

Actualmente, os esforços desenvolvidos na investigação das ligas γ -TiAl centram-se essencialmente nas ligas bifásicas, dada não só a maior facilidade em exercer controlo microestrutural neste tipo de liga, como também devido a exibirem um

conjunto de propriedades mais atractivo comparativamente às ligas monofásicas, nomeadamente em termos de ductilidade à temperatura ambiente [27]. Uma vez que o pico de ductilidade das ligas binárias ocorre para teores em alumínio próximos de 48%, esta composição é geralmente utilizada como base para a produção de ligas ternárias ou quaternárias [4].

As ligas mais estudadas são as designadas na literatura por *near-gamma alloys*. Estas ligas contêm uma pequena percentagem da fase α_2 e apresentam uma composição próxima da estequiometria do composto TiAl [1, 27], tipicamente Ti-(45-49)Al-(1-3) X_1 -(1-4) X_2 -(0,1-1) X_3 [1], em que X_1 , X_2 e X_3 são grupos de elementos de liga cuja natureza e efeito a seguir se discrimina.

Os elementos pertencentes ao grupo X_1 promovem o aumento da ductilidade. Adições entre 1 e 3% de crómio, vanádio, crómio e manganês ou vanádio e crómio, aumentam para o dobro a ductilidade à temperatura ambiente da liga Ti-48Al [1]. O efeito destes elementos revelou-se dependente do teor em alumínio, devendo este situar-se entre 45 e 50 % por forma a que estas adições sejam eficazes. Por outro lado o teor de adição destes elementos não deve ultrapassar 3% de modo a evitar a formação excessiva de fase B2 [4]. A figura 12 indica o efeito na ductilidade da adição dos elementos acima citados em função do teor em alumínio da liga.

Actualmente, ainda não se chegou a uma explicação consensual relativamente à razão, ou razões, pela qual estes elementos melhoram a ductilidade das ligas γ -TiAl. Tem sido sugerido que todos eles tendem a substituir o alumínio, reduzindo o grau de covalência das ligações Ti-Al [4]. Admite-se que o manganês aumenta a ductilidade por activar a deformação por maclagem na fase γ . Pensa-se que adição de 1 a 3% de crómio diminui o grau de tetragonalidade e o volume da célula unitária da fase γ , reduz a fracção volúmica da fase α_2 na liga bem como o tamanho de grão, levando desta forma a um aumento da ductilidade [1].

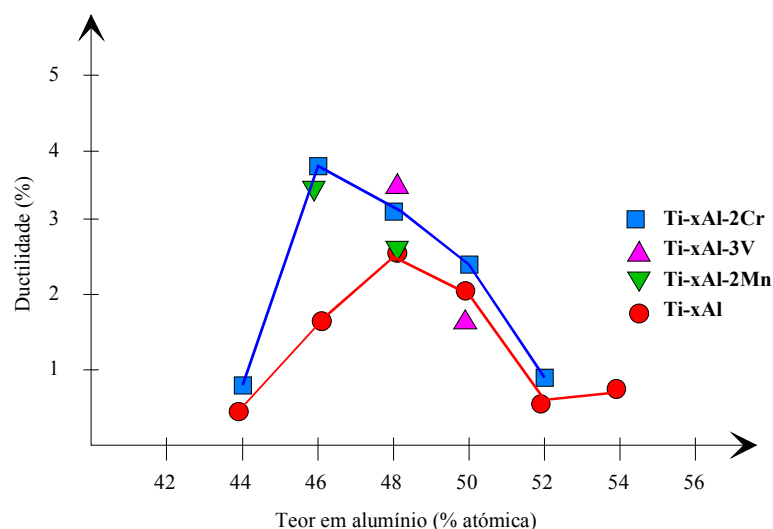


Figura 12 - Evolução da ductilidade à temperatura ambiente de diversas ligas γ -TiAl em função do teor em alumínio [4].

Os elementos pertencentes ao grupo X_2 aumentam a resistência à oxidação e a resistência mecânica [1]. O nióbio e o tântalo são os elementos mais frequentemente utilizados com este propósito. O nióbio tem um efeito pronunciado na resistência à oxidação, mesmo quando adicionado em baixos teores (1 - 2%), verificando-se que esta aumenta de forma praticamente linear com o aumento do teor de adição. Este elemento possibilita a utilização de ligas γ -TiAl a 800°C sem necessidade de revestimento. O tântalo, o tungstênio e o molibdênio, têm um efeito similar ao do nióbio [4].

Todos os elementos acima referidos promovem a formação de uma película contínua de alumina em vez de uma película mista de alumina e titânia. Esta película diminui o fluxo de oxigénio para o interior da liga e a taxa de oxidação. No entanto, desconhece-se o mecanismo segundo o qual estes elementos promovem efectivamente o aumento da resistência à oxidação. Pensa-se que o mecanismo será de natureza termodinâmica, uma vez que a formação de alumina é promovida por baixas actividades de Ti e elevadas actividades de Al. Estes elementos, dada a sua tendência em substituir o Ti, reduzem a actividade do Ti e assim promovem a formação de uma película de alumina [4].

Para além de aumentarem a resistência à oxidação, os elementos pertencentes ao grupo X_2 , promovem o endurecimento das ligas γ -TiAl por solução sólida [1]. O nióbio e o tântalo também aumentam a resistência à fluência por dificultarem a difusão [4].

Os elementos pertencentes ao grupo X_3 são adicionados em baixos teores (0,1 a 1%) com o intuito de melhorar uma ou um conjunto de propriedades. O carbono e o azoto aumentam a resistência à fluência. O tungsténio, para além de aumentar a resistência à fluência entre 500 e 850°C, também melhora a resistência mecânica e a resistência à oxidação, mas diminui a ductilidade à temperatura ambiente. Finalmente o silício melhora a resistência à fluência e a resistência à oxidação [1].

As propriedades das ligas γ -TiAl também são sensíveis às impurezas introduzidas durante a sua elaboração. Assim, o oxigénio dissolvido intersticialmente tende, de uma forma geral, a aumentar a resistência mecânica devido ao ancoramento de deslocações, podendo, consoante a sua concentração e a presença da fase α_2 , diminuir ou não a ductilidade. Tipicamente, a concentração nominal em oxigénio nas ligas γ -TiAl situa-se entre 500 e 1000 ppm. No entanto, na presença de α_2 , a concentração de oxigénio na fase γ poderá ser inferior, uma vez que a fase α_2 absorve preferencialmente este elemento. Admite-se que a diminuição do teor em oxigénio da fase γ promove o aumento da ductilidade mediante a alteração dos mecanismos de deformação. É referido que o teor crítico em oxigénio intersticial para promover a alteração dos mecanismos de deformação e aumentar a ductilidade se situa abaixo de 300 ppm [4].

O carbono e o azoto intersticiais, cujo teor está normalmente compreendido entre 20 e 50 ppm e entre 5 e 20 ppm, respectivamente, tendem a causar a precipitação de carbonetos e nitretos nas ligas monofásicas. Esta precipitação raramente acontece na presença de α_2 . Pensa-se que a fase α_2 absorve o carbono e o azoto, tal como acontece com o oxigénio. Estes elementos tendem a aumentar a resistência mecânica e reduzir a ductilidade [4].

De uma forma geral, a adição de elementos de liga reduz o tamanho de grão das ligas γ -TiAl. Nas ligas binárias os elementos mais eficazes no controlo do tamanho de grão são o cromo, o vanádio e o manganês. Estes elementos melhoram a ductilidade em detrimento da resistência à oxidação, sendo esta a razão pela qual as ligas γ -TiAl mais dúcteis necessitam de adições de outros elementos; a adição de nióbio é disso um exemplo [1].

À medida que o conhecimento dos efeitos dos diversos elementos de liga nas propriedades das ligas γ -TiAl se consolidava, diferentes *gerações* de ligas foram desenvolvidas. As ligas γ -TiAl ditas da *primeira geração*, Ti-47Al-1V-0,3C, foram elaboradas com o intuito de melhorar a ductilidade e a resistência à fluência. No entanto, estas ligas nunca foram consideradas apropriadas para aplicações em componentes de motores. As ligas da *segunda geração*, Ti-48Al-2(Cr ou Mn)-2Nb, foram desenvolvidas com o propósito de aumentar a resistência à oxidação. A liga Ti-48Al-2Cr-2Nb é reconhecida pelo seu excelente balanço de propriedades, enquanto que a liga Ti-46,2Al-2Cr-3Nb-0,2N é usada como base para a produção de ligas nas quais se visa otimizar o balanço entre a resistência mecânica e a resistência à oxidação. Posteriormente, foram desenvolvidas as ligas designadas por XDTM. Estas ligas que contêm boro, cuja função é afinar o tamanho de grão, são elaboradas por processos de fundição que permitem obter estruturas lamelares finas. As ligas da *terceira geração* são obtidas por processos de fusão e de deformação plástica e contêm pequenas adições de vários elementos, nos quais se incluem o boro, o carbono, o silício e o oxigénio. Nestas ligas pretende-se obter estruturas mais finas que as das ligas XDTM. A liga Ti-(45-49)Al-(0-3)(Cr, Mn, V)-(0-5)B-(0,05-0,3)Si é o exemplo de uma liga pertencente à *terceira geração* de ligas γ -TiAl [1].

1.3.3. Influência da microestrutura nas propriedades das ligas γ -TiAl

Tal como acontece com as ligas metálicas *convencionais*, é possível alterar as propriedades das ligas γ -TiAl mediante controlo microestrutural. Como já foi referido, as ligas γ -TiAl são classificadas, genericamente, em termos de

microestrutura em dois grupos: ligas bifásicas e ligas monofásicas. As ligas monofásicas, cuja estrutura consiste em grão equiaxiais com cerca de 50 μm , não possuem um conjunto equilibrado de propriedades para aplicações estruturais. A incapacidade em aumentar a reduzida ductilidade à temperatura ambiente deste tipo de estrutura, quer mediante a adição de elementos de liga, quer mediante tratamento térmico, ditou a exclusão das ligas γ -TiAl com estrutura monofásica do grupo de materiais com potencial para aplicações estruturais [4].

As ligas bifásicas são classificadas em termos de estrutura segundo quatro grupos: near- γ , parcialmente lamelar, totalmente lamelar e duplex. Estas estruturas são obtidas mediante recozimento de ligas de composição genérica Ti-(45-49)Al [1]. Na figura 13, indica-se no diagrama de equilíbrio Ti-Al, para a liga Ti-48Al, a temperatura de recozimento para obter cada uma destas estruturas. Na figura 14 ilustra-se o efeito da temperatura, do tempo de estágio de recozimento e do meio de arrefecimento na microestrutura da liga.

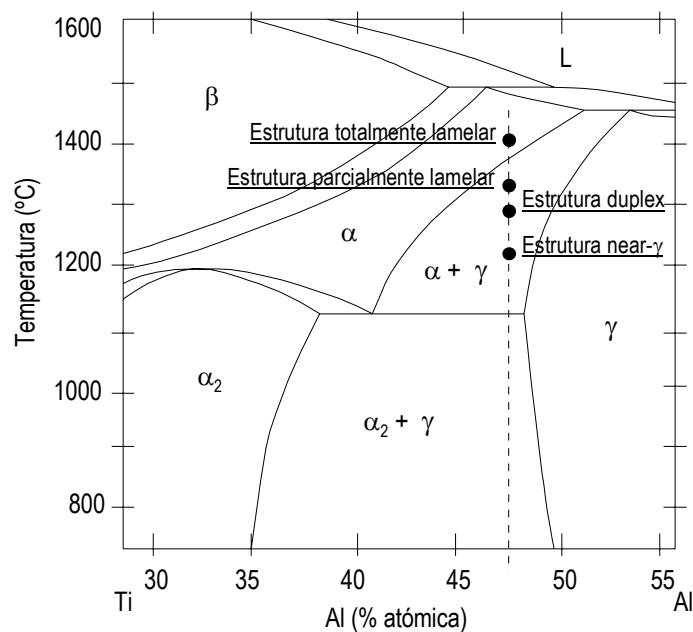


Figura 13 - Secção do diagrama de equilíbrio Ti-Al onde se indica, para a liga Ti-48Al, as temperaturas de recozimento conducentes à formação de diversos tipos de microestruturas. Adaptado de [1].

A estrutura near- γ consiste numa mistura de grãos grosseiros e de lamelas de γ , nas fronteiras das quais se encontram precipitadas partículas de α_2 . Esta estrutura é

pouco homogénea e é obtida mediante recozimento efectuado ligeiramente acima da temperatura eutectóide, de modo a promover a formação de uma elevada fracção volúmica de γ [1].

A estrutura parcialmente lamelar é constituída por lamelas grosseiras de α_2 e por uma pequena quantidade de grãos finos de γ . Esta estrutura é obtida mediante recozimento efectuado no domínio $\alpha + \gamma$, ligeiramente abaixo da linha de solvus de α [1].

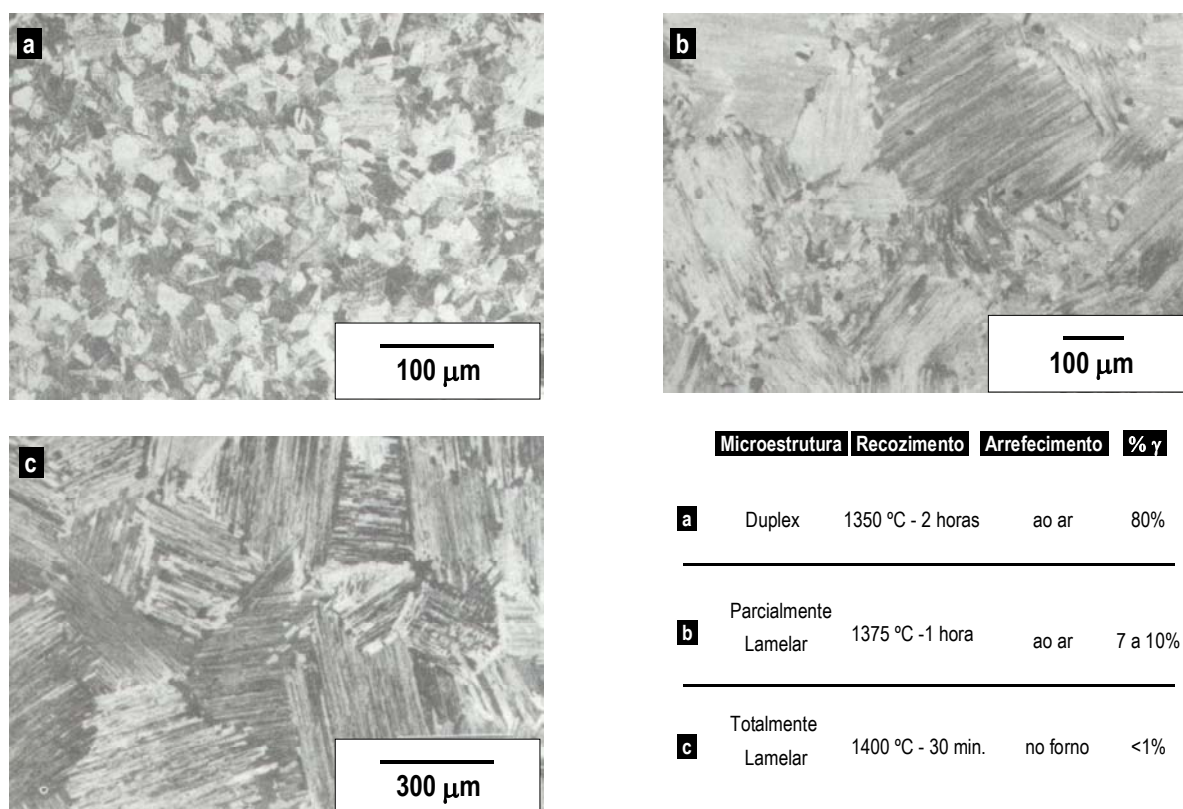


Figura 14 - Influência dos parâmetros de recozimento na microestrutura de uma liga Ti-48Al. Todas as estruturas foram estabilizadas a 950 °C durante 48 horas [28].

A estrutura totalmente lamelar é constituída por grãos compostos por lamelas alternadas de α_2 e γ [1, 4]. Dos quatro tipos fundamentais de estrutura das ligas bifásicas, a estrutura totalmente lamelar, cujo tamanho de grão médio é superior a 500 μm , é a mais grosseira [4]. O elevado tamanho de grão da estrutura totalmente lamelar comparativamente às restantes, resulta do recozimento que promove a formação deste tipo de estrutura ser efectuado a temperatura mais elevada (ver figura 13). De facto, esta estrutura é obtida mediante recozimento realizado no

domínio α , ligeiramente acima da temperatura de solvus de α ; a elevada difusividade a esta temperatura promove um rápido crescimento dos grãos de α [1].

A estrutura duplex consiste numa mistura de grãos de γ com cerca de 10 a 35 μm de diâmetro, e grãos constituídos por lamelas de α_2 e γ que resultaram da transformação eutectóide [4]. Esta estrutura é obtida mediante recozimento no domínio $\alpha + \gamma$, efectuado a uma temperatura que conduza à formação de fracções volumicas aproximadamente iguais de ambas as fases [1, 4].

Refira-se ainda que um subtipo da estrutura duplex, designada por estrutura dual-fase, que consiste em grãos equiaxiais monofásicos de γ e de α_2 é obtida por envelhecimento prolongado no domínio bifásico $\alpha_2 + \gamma$, ligeiramente abaixo da temperatura eutectóide [4]. Finalmente, Takeyama [28] obteve uma estrutura constituída por grãos equiaxiais de γ e por placas de α_2 com morfologia de Widmanstätten mediante recozimento perto do *nariz* da linha de solvus de γ ($\approx 49\%$ Al a 1125°C). As placas de α_2 formam-se quando a seguir ao recozimento a liga é levada ao domínio bifásico $\alpha + \gamma$, ou mediante arrefecimento lento através do domínio bifásico $\alpha_2 + \gamma$.

A figura 15 ilustra a influência da microestrutura na curva tensão-deformação das ligas γ -TiAl à temperatura ambiente. Embora as curvas representadas na figura 15 sejam referentes à liga Ti-47Al-1Cr-1V-2Nb, elas traduzem a influência da microestrutura nas propriedades mecânicas das ligas γ -TiAl quando sujeitas à tracção. Relativamente aos valores da tensão limite convencional de proporcionalidade a 0,2% (R_{02}) e da extensão após rotura ($A(\%)$) verifica-se, em termos qualitativos, que:

- Uma estrutura duplex apresenta o valor mais elevado de $A(\%)$ conjuntamente com razoável R_{02} ;
- A estrutura parcialmente lamelar detém o valor mais elevado de R_{02} e apresenta, em termos comparativos, boa ductilidade;

- A estrutura totalmente lamelar resulta num baixo valor de $A(\%)$ e baixa R_{02} à temperatura ambiente. No entanto, estas propriedades podem ser melhoradas mediante a diminuição do tamanho de grão da estrutura;
- A estrutura near- γ apresenta valores intermédios de $A(\%)$ e R_{02} .

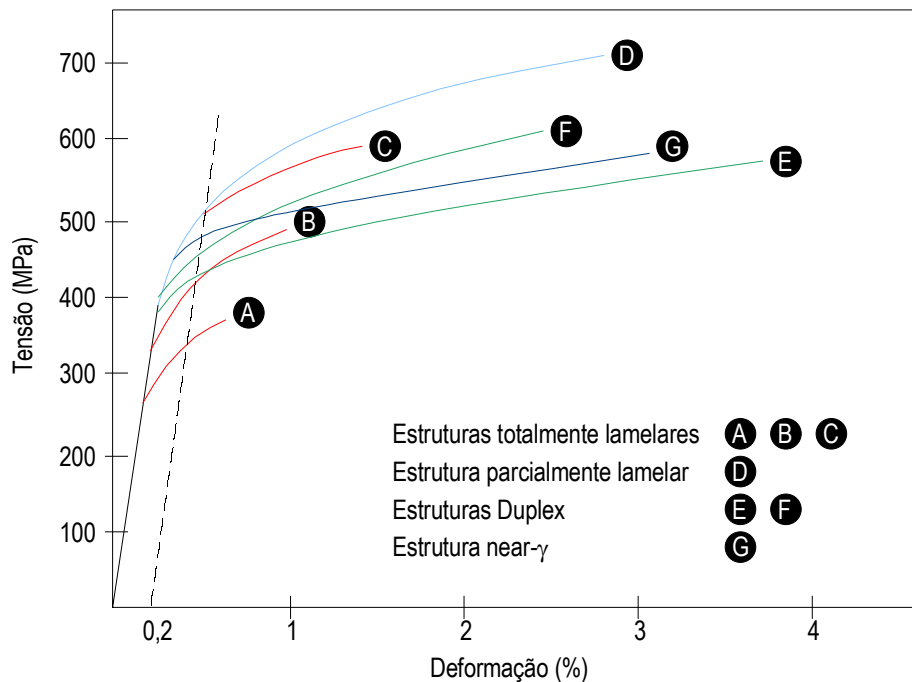


Figura 15 - Diagrama tensão-deformação ilustrativo da influência da microestrutura nas propriedades da liga T-47Al-1Cr-1V-2,5Nb. O tamanho de grão das estruturas lamelares indicadas decresce de A para B e de B para C. Adaptado de [1].

Embora menos dúctil que as restantes, a estrutura totalmente lamelar apresenta uma tenacidade à fractura (20 a $30 \text{ MPa.m}^{1/2}$) que é sensivelmente o dobro da apresentada pela estrutura duplex [1]. Este aumento deve-se a um efeito de reforço do tipo compósito produzido pela morfologia da estrutura lamelar [4, 17]. Pensa-se que numa microestrutura constituída por grãos grosseiros formados por lamelas, tanto a geometria dos grãos como as interfaces entre as lamelas, ambas marcadas por uma forte anisotropia, conferem elevada tenacidade ao material [1]. O reforço é particularmente efectivo no caso da frente de propagação da fissura ser perpendicular aos vértices das lamelas de $\alpha_2 + \gamma$, porque segundo esta orientação as lamelas de α_2 , são particularmente eficazes em retardar a progressão da fissura. Na estrutura lamelar a deformação local na frente de propagação da fissura pode

chegar a 20% [4], valor substancialmente mais elevado que o da ductilidade destas ligas. A relação inversa entre tenacidade e ductilidade sugere um efeito inverso do tamanho de grão nas duas propriedades [4].

Todos os estudos efectuados indicam que, aparentemente, a evolução da tensão de cedência em função do tamanho de grão obedece à equação de Hall-Petch [1, 4]. Qualquer que seja o tipo de microestrutura, a resistência à tracção diminui com o aumento do tamanho de grão; o mesmo acontecendo com a ductilidade. A resistência à tracção dos dois tipos de estruturas lamelares com tamanho de grão compreendido entre 100 e 300 μm é semelhante à da estrutura duplex. A estrutura parcialmente lamelar com um tamanho de grão de 100 μm apresenta um combinação óptima de resistência à tracção e ductilidade [1].

A tenacidade à fractura das estruturas lamelares aumenta com o aumento do tamanho de grão até 500 μm , tornando-se independente para tamanhos de grão superiores. Como já foi referido, as estruturas lamelares são as que possuem tenacidade à fractura mais elevada. No entanto, se o espaçamento interlamelar for superior a 10 μm , a tenacidade à fractura destas estruturas cai para cerca de $10 \text{ MPa.m}^{1/2}$, sendo aproximadamente igual à da estrutura duplex. Este facto é demonstrativo de que nas estruturas lamelares um elevado espaçamento interlamelar confere ao material um comportamento típico de um material com reduzido tamanho de grão [1].

As estruturas lamelares são, para além de mais tenazes, também mais resistentes à fluência que as restantes. Huang e Chesnutt [4] referem que a melhor resistência à fluência da estrutura lamelar advém essencialmente do seu elevado tamanho de grão, uma vez que, se não houver cuidados específicos de forma a inibir o crescimento de grão, esta estrutura possui um tamanho de grão, no mínimo, cerca de 10 vezes superior ao das restantes. No entanto, noutros estudos sugere-se que a resistência à fluência da estrutura lamelar resulta essencialmente do espaçamento interlamelar, uma vez que a melhoria do comportamento à fluência desta estrutura está sistematicamente correlacionada com a diminuição deste parâmetro. Pensa-se que um reduzido espaçamento interlamelar impede a formação [25] ou dificulta a

movimentação [28] de deslocações e promove o ancoramento de deslocações nas interfaces α_2/γ para baixas tensões de fluência. Para além do ancoramento interfacial das deslocações, é sugerido por outros investigadores [cf. 25], um efeito cumulativo da movimentação de deslocações nas lamelas de γ que vão criar obstáculos à movimentação de outras deslocações, reforçando desta forma o comportamento à fluência. Na figura 16 compara-se a resistência à fluência entre uma liga obtida por pulverometalurgia com uma estrutura lamelar ultrafina e diversas ligas γ -TiAl. Refira-se que uma estrutura lamelar ultrafina apresenta um espaçamento interlamelar inferior a 200 nm, ou seja, igual a menos de metade do de uma estrutura lamelar *convencional*.

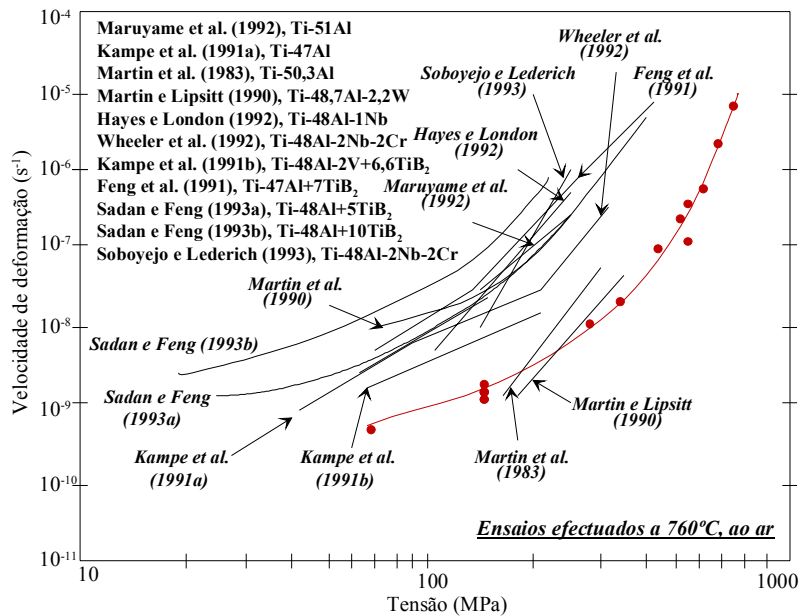


Figura 16 - Comparação da resistência à fluência entre uma liga obtida por pulverometalurgia com uma estrutura lamelar ultrafina e diversas ligas γ -TiAl [25].

A resistência à fadiga das estruturas lamelares e duplex foram comparadas em vários estudos, tendo-se verificado que a resistência à fadiga das estruturas lamelares é sistematicamente superior à da estrutura duplex. Crê-se que a melhor resistência à fadiga das estruturas lamelares advém em parte da natureza anisotrópica destas estruturas bem dos mecanismos de propagação da fissura que lhes estão associados [1]. Choi *et al.* [29] verificaram que, em ligas com estruturas lamelares com o mesmo tamanho de grão, a resistência à fadiga, tal como

acontece com a resistência à fluência, aumenta com a diminuição do espaçamento interlamelar.

Na tabela 3 ilustra-se a influência das estruturas duplex e lamelar em diversas propriedades mecânicas da liga Ti-48Al-2Cr-2Nb.

Tabela 3 - Influência da microestrutura nas propriedades mecânicas da liga Ti-48Al-2Cr-2Nb [4].

Propriedades mecânicas	Temperatura (°C)	Estrutura duplex	Estrutura lamelar
Ductilidade (%)	T. A.	3,1	0,4
	760	50,0	2,8
Tensão de cedência (MPa)	T. A.	480	455
	760	406	403
Tenacidade à fractura (MPa.m ^{1/2})	T. A.	14,3	28,3
	760	19,2	-
Resistência à fadiga (MPa) ^(a)	760	172	207
Taxa de fluência (h ⁻¹) ^(b)	760	3,3 x 10 ⁻⁵	4,0 x 10 ⁻⁷
Tempo para 0,2% de deformação (h)	760	25	800
Tensão para atingir a rotura após 100 horas de ensaio (MPa)	538	580	525
	650	480	510
	760	230	370

T. A. - temperatura ambiente; ^(a) - para 10⁷ ciclos; ^(b) - a 105 MPa.

1.3.4. Técnicas de processamento das ligas γ -TiAl

Como já foi referido, as propriedades das ligas γ -TiAl são fortemente dependentes da composição química e da microestrutura. As técnicas de processamento desempenham por isso um papel fundamental no controlo e optimização das propriedades das ligas γ -TiAl e, consequentemente, são determinantes no seu desempenho em serviço [27].

As diversas técnicas utilizadas no processamento das ligas γ -TiAl podem ser, em termos genéricos, divididas em três grupos, a saber:

- Fusão;
- Pulverometalurgia;
- Deformação plástica de pré-formas obtidas por um dos processos anteriores.

Estas técnicas serão de seguida abordadas, não de forma exaustiva, pois tal estaria fora do âmbito deste trabalho, mas com o propósito de dar uma panorâmica geral sobre o assunto.

1.3.4.1. Fusão

O processamento das ligas γ -TiAl por técnicas de fusão pode visar a produção de componentes obtidos por fundição ou a obtenção de lingotes e de pré-formas para forjamento, extrusão ou laminagem [30]. A produção de componentes fundidos elaborados em ligas γ -TiAl é particularmente atractiva, uma vez que as operações de conformação são eliminadas e as de acabamento substancialmente reduzidas, o que se torna extremamente vantajoso dado a reduzida ductilidade e a fraca tenacidade à fractura à temperatura ambiente destes materiais [6].

Os componentes fundidos apresentam, em regra, boa resistência à fluência em virtude da sua estrutura de vazamento grosseira [22]. No entanto, este tipo de estrutura penaliza fortemente a tenacidade e as restantes propriedades mecânicas pelo que se torna imperativo proceder à sua destruição de forma a obter um produto com um conjunto de propriedades mais *equilibrado* [4, 31]. Uma vez que mesmo após tratamento térmico, a estrutura de vazamento é retida, torna-se necessário incorporar elementos de liga que inibam o crescimento de grão de forma a obter estruturas mais finas e homogêneas após vazamento e cuja resposta ao tratamento térmico posterior seja significativamente melhorada. É prática comum a utilização de boro como afinador de grão uma vez que são suficientes adições da ordem de 0,5 % (% atómica) para provocarem a precipitação de boretos, finamente dispersos pela estrutura, que inibem o crescimento de grão [6, 31]. O tipo de

boreto precipitado, TiB ou TiB₂, é fundamentalmente ditado pelo teor da adição. Os boretos podem também ser introduzidos no banho já sob a forma de partículas. Outros elementos como o tântalo e o nióbio, cuja adição conjunta com boro elementar possibilita a precipitação de TaB ou de NbB, ou o tungsténio também inibem o crescimento de grão [4, 31].

A característica mais marcante do diagrama de equilíbrio Ti-Al no tocante ao desenvolvimento da estrutura de solidificação prende-se com a existência de duas reacções peritéticas, $\beta + L \rightarrow \alpha$ e $\alpha + L \rightarrow \gamma$, próximas da composição equiatómica. Uma vez que a solidificação ocorre sempre desviada das condições de equilíbrio estas reacções nem sempre são completas e originam estruturas grosseiras, fortemente segregadas e fora de equilíbrio que necessitam de homogeneização e estabilização. Estruturas de vazamento substancialmente diferentes são obtidas consoante o teor em alumínio da liga e a fase primária de solidificação [4, 27].

Na maioria das ligas γ -TiAl, tome-se como exemplo a liga Ti-48Al-2Cr-2Nb, a fase primária de solidificação é α . Os cristais de α primário tendem a formar grãos colunares cuja direcção preferencial de crescimento é paralela ao eixo c da estrutura hexagonal compacta desta fase. No decorrer do arrefecimento as lamelas de γ proeutectóide, bem como as lamelas do constituinte eutectóide, precipitam no seio dos grãos colunares orientadas perpendicularmente a este eixo. A estrutura de vazamento resultante é propícia ao desenvolvimento de microporosidade na zona interdendrítica ou intercolunar, apresenta uma forte textura e um carácter anisotrópico que pode ser nefasto para o desempenho em serviço do componente. Esta estrutura é extremamente estável uma vez que é impossível destruí-la mediante tratamento térmico efectuado entre 1000 e 1400°C. Os tratamentos termomecânicos, como o forjamento isotérmico, possibilitam a destruição, embora só parcialmente, da estrutura de vazamento característica da solidificação com α como fase primária, pelo que estas ligas serão mais apropriadas à produção de pré-formas para forjamento, extrusão ou laminagem [22].

As ligas γ -TiAl cuja fase primária de solidificação é β apresentam estruturas de vazamento com um carácter colunar muito menos pronunciado (figura 17), em

virtude do crescimento dos cristais de β ocorrer de preferência paralelamente às direcções da família $\langle 100 \rangle$ e não, como no caso dos cristais de α primário, paralelamente a uma única direcção. Assim, as ligas cuja fase primária de solidificação é β apresentam um menor número de defeitos de solidificação, estruturas de vazamento menos “texturadas” e com menor tamanho de grão que podem ser destruídas mediante tratamento térmico [22].

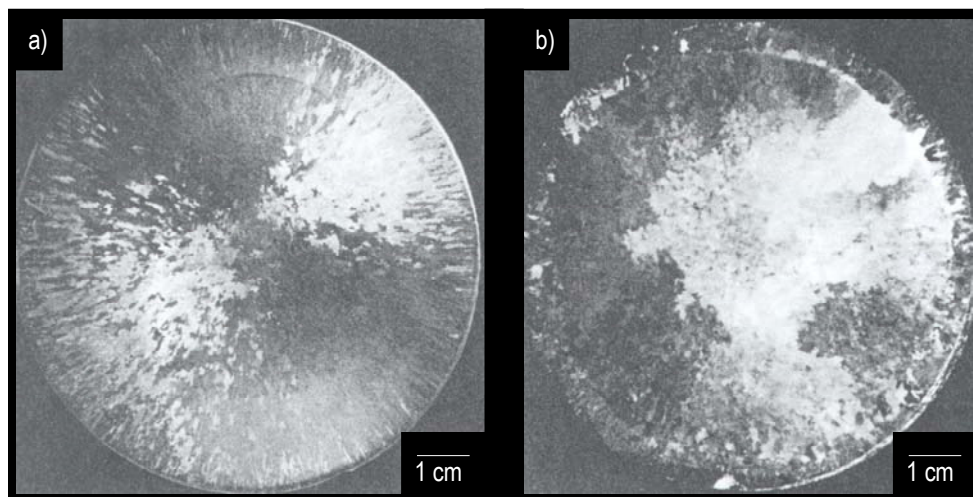


Figura 17 - Ligas γ -TiAl que apresentam estruturas de vazamento diferentes: a) liga Ti(47-48)Al-2Cr-2Nb em que α é a fase de solidificação primária; b) liga Ti-47Al-2Re em que β é a fase de solidificação primária [22].

A solidificação segundo β pode ser promovida mediante a incorporação de elementos estabilizadores de β , cuja natureza e teor mínimo de adição se encontram indicados, a título de exemplo, na tabela 4. Refira-se que a adição conjunta de vários destes elementos tem um efeito cumulativo [22]. As ligas Ti-47Al-2W, Ti-46,6Al-2Re-0,8Si e Ti-46Al-1Re-1W-0,1Si desenvolvidas por Naka *et al.* [22] são exemplos de ligas γ -TiAl cuja fase primária de solidificação é β .

Tabela 4 - Estimativa do teor mínimo de adição de elementos de liga de forma a promover β como fase primária de solidificação [22].

Elemento estabilizador de β	Teor mínimo de adição (% atômica)
Fe, Re, W	≈ 2
Mo, Cr	≈ 5
Nb, Ta	$>> 5$

As peças em γ -TiAl são normalmente obtidas pelos processos de fundição de precisão utilizados para as ligas convencionais de titânio, ligeiramente adaptados [17, 27]. Pás de turbinas de baixa pressão (figura 18), veios de suporte, válvulas de escape e rotores de turbo-compressores [15, 17, 22] são alguns exemplos de componentes fundidos elaborados em ligas γ -TiAl.



Figura 18 - Pás de turbinas em γ -TiAl elaboradas por fundição de precisão [17].

As principais técnicas de processamento de lingotes são a fusão por indução², a fusão por arco eléctrico em vazio e a fusão por plasma [6, 7, 17, 30]. Na figura 19 mostra-se um lingote produzido por fusão por arco eléctrico.

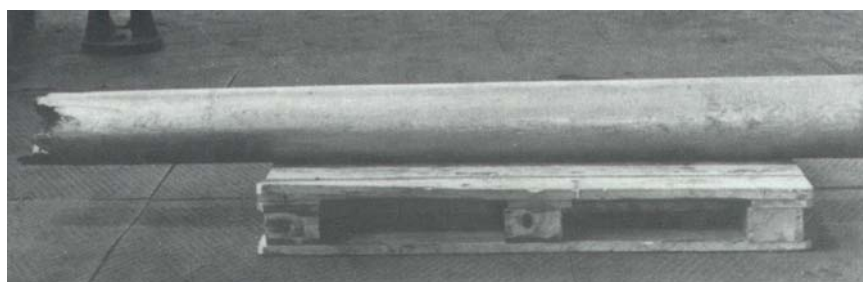


Figura 19 - Lingote de γ -TiAl com 190 mm de diâmetro produzido por fusão por arco eléctrico [17].

² Um trabalho sobre fusão por indução de aluminetos de titânio foi recentemente elaborado na Universidade do Minho: José Joaquim Carneiro Barbosa, "Elaboração de aluminetos de titânio por fusão de indução em cadinho cerâmico e vazamento em moldação cerâmica", Tese de Doutoramento, Universidade do Minho (2001).

Refira-se finalmente que o material dos cadinhos e das moldações deverá ser criteriosamente seleccionado dada a elevada reactividade do banho [30]. Segundo estudos efectuados por Degawa *et al.* [30] o TiAl incorpora 700 ppm de oxigénio quando vazado em cadinhos de CaO e 12000 ppm em cadinhos de ZrO₂. Cadinhos de MgO e Al₂O₃ resultam em níveis de contaminação intermédios. Minimizar a incorporação de oxigénio no fundido devido à reacção do banho com o cadinho ou a moldação é fundamental para obter um produto são e evitar a degradação do seu comportamento mecânico [9].

1.3.4.2. Pulverometalurgia

As técnicas de pulverometalurgia utilizadas para o processamento dos aluminetos de titânio são as desenvolvidas para as ligas convencionais de titânio, como a liga Ti-6Al-4V, pois são facilmente adaptáveis à produção destes compostos [6].

A consolidação dos pós de aluminetos de titânio, nomeadamente de ligas γ -TiAl, é em regra efectuada por compactação isostática a quente (Hot Isostatic Pressing - HIP) [7, 27, 30]. A *hipagem* é um processo que decorre a alta temperatura e possibilita a aplicação de elevadas pressões de compactação, podendo a temperatura e a pressão atingir cerca de 2000°C e 420 MPa, respectivamente [30]. De uma forma genérica, os pós são introduzidos num recipiente em titânio que é desgasificado a alta temperatura e selado. A *hipagem* é conduzida de forma a obter um produto completamente densificado [7].

A *hipagem* permite a obtenção de produtos e componentes acabados ou com forma quase definitiva com microestrutura e propriedades comparáveis, ou mesmo superiores, às produzidas por fusão [4, 27]. Por outro lado, a *hipagem* possibilita que a pulverometalurgia constitua uma via alternativa à produção de pré-formas em TiAl para laminagem, uma vez que permite a produção de biletos que podem ser trabalhados mecanicamente sem a necessidade prévia de tratamentos de homogeneização ou forjamento [7, 27].

Embora os pós possam ser sintetizados por várias técnicas, a solidificação rápida e a síntese mecânica são as mais utilizadas pois possibilitam a obtenção de ligas com propriedades mecânicas superiores [27]. Ambas as técnicas impedem a segregação característica das estruturas de vazamento, originam estruturas de grão fino e materiais homogêneos após consolidação [4].

1.3.4.2.1. Solidificação rápida

A segregação química característica das ligas gama processadas por técnicas de fusão, pode ser fortemente atenuada mediante o aumento da cinética de solidificação [6, 30]. É precisamente neste princípio que a solidificação rápida se baseia. O aumento da cinética de solidificação é obtido mediante a extracção rápida de calor do líquido [30].

Das várias técnicas de solidificação rápida utilizadas na produção de pós de ligas gama destacam-se a atomização gasosa de alta pressão e o processo do eléctrodo rotativo [27, 30]. A atomização gasosa de alta pressão consiste em forçar um fluxo de gás inerte ao encontro de uma corrente de metal líquido, de forma a promover, simultaneamente, a formação e o arrefecimento de gotículas de metal. O processo do eléctrodo rotativo utiliza um arco de plasma para fundir a ponta de um eléctrodo rotativo. Devido à rotação do eléctrodo, pequenas gotas de metal são ejectadas e arrefecem por convecção à medida que se vão depositando numa câmara de gás inerte. A atomização gasosa de alta pressão produz, em regra, pós de granulometria inferior aos obtidos pelo processo do eléctrodo rotativo. No entanto, a alta pressão do fluxo de gás inerte pode provocar a formação de partículas de pó com formas irregulares bem como a formação de partículas ocas [30].

1.3.4.2.2. Síntese mecânica

A síntese mecânica constitui uma técnica alternativa à solidificação rápida. Sendo um processo conduzido totalmente no estado sólido, a síntese mecânica permite minimizar os problemas resultantes da estreita faixa de estabilidade ao nível da composição química que é uma característica comum a diversos compostos intermetálicos [32].

O processo consiste em colocar, dentro de um moinho de bolas de alta energia, uma carga de pós elementares conjuntamente com um abrasivo que, em regra, consiste em esferas de um metal duro. As colisões entre as partículas de pó e destas com as esferas de abrasivo e com as paredes do moinho, resultam em sucessivas formações, fragmentações e reformações das partículas de pó intermetálico, acabando por dar origem a um produto cuja granulometria pode estar compreendida entre 1 μ m e 1 nm. A manutenção da granulometria inicial após a consolidação dos pós, bem como a contaminação dos pós quer pelo arrancamento do material das paredes do moinho, quer pelo oxigénio e pelo azoto durante o manuseamento, são os principais problemas associados ao processo [30, 32].

Uma das variantes do processo consiste em combinar a síntese mecânica com o processamento termoquímico pelo hidrogénio (THP - Thermohydrogen Processing) [6, 33]. O termo THP é empregue para a utilização do hidrogénio como elemento de liga temporário nas ligas convencionais de titânio [20, 33]. O processo tira partido da elevada difusividade do hidrogénio no titânio para inicialmente adicioná-lo à liga, por difusão controlada num meio rico em hidrogénio, e numa segunda fase para removê-lo, mediante recozimento efectuado em vazio. O THP possibilita um aumento significativo da ductilidade e uma diminuição da resistência mecânica a alta temperatura da liga. Desta forma, a capacidade da liga em ser deformada a quente é substancialmente melhorada, permitindo que a compactação seja efectuada a pressão e/ou a temperatura mais baixas [33].

1.3.4.2.3. Sinterização reactiva

A sinterização reactiva é uma técnica associada à pulverometalurgia que permite em simultâneo a formação do composto intermetálico e ajuda, ou facilita, a sua densificação. O processo consiste no aquecimento da mistura de pós elementares a uma temperatura que possibilite a sua reacção originando a formação do composto. A reacção de formação do composto intermetálico origina libertação de calor que é igual ao calor latente de formação do composto. Assim, e embora seja necessário fornecer calor para iniciar a reacção, a partir do momento em que esta se inicie ela torna-se auto-sustentada. Se a temperatura de início de reacção for superior ao ponto de fusão de um dos elementos (figura 20), como é genericamente o caso dos aluminetos, forma-se uma fase líquida transiente que se espalha pela mistura e que ajuda à densificação do composto [30, 34].

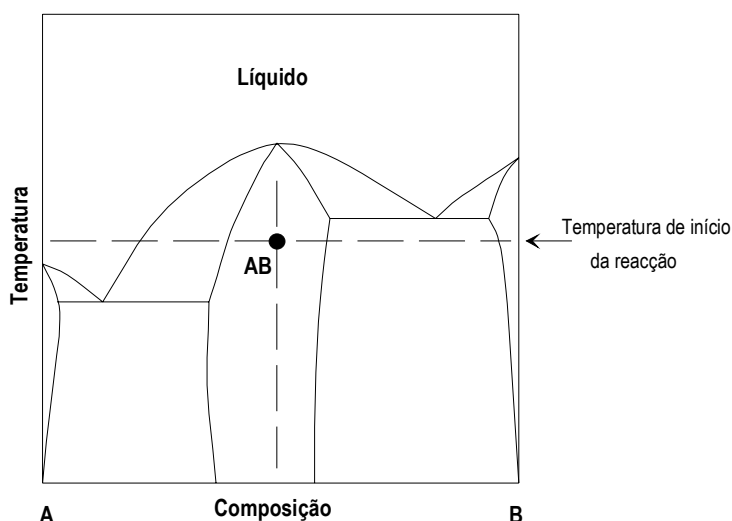


Figura 20 - Diagrama de equilíbrio A-B, onde se indica qualitativamente a temperatura de início de reacção para a formação do composto intermetálico AB por sinterização reactiva [34].

As vantagens do processo são a simplicidade e os seus baixos requisitos energéticos. A obtenção de produtos de elevada pureza e/ou com forma quase definitiva, bem como a possibilidade de promover a formação do composto e simultaneamente consolidá-lo, são outras vantagens. A deficiente remoção de impurezas existentes na mistura de pós elementares, a reacção indesejável entre os pós e outros

materiais no decorrer do processo, bem como a possibilidade de ocorrer uma reacção não uniforme na totalidade da mistura e o arrefecimento não controlado que podem originar a formação de fissuras, são desvantagens associadas ao processo [30].

1.3.4.3. Deformação plástica de pré-formas

O processamento das ligas γ -TiAl por fusão origina, em regra, estruturas de vazamento grosseiras, fortemente texturadas e segregadas, cuja destruição se torna imperativa de forma a obter um material que detenha um conjunto de propriedades mecânicas adequado às solicitações a que irá estar sujeito em serviço. A não ser que haja cuidados específicos, de forma a que β seja a fase primária de solidificação e inibindo simultaneamente a formação de estruturas grosseiras, a destruição da estrutura de vazamento não é possível mediante tratamento térmico. O processamento termomecânico constitui-se como a única alternativa capaz de destruir a estrutura de vazamento.

O forjamento isotérmico, o forjamento convencional a quente e a extrusão a quente são técnicas implementáveis no ciclo de produção que possibilitam a destruição da estrutura de vazamento. Antes do processamento termomecânico os lingotes são *hipados*, em regra a cerca de 1260°C com pressões na ordem de 175 MPa e/ou *homogeneizados* [27].

O forjamento isotérmico consiste na compressão de pré-formas cilíndricas utilizando taxas de redução situadas entre 4:1 e 6:1, efectuadas entre 1065 e 1175°C com velocidades nominais de deformação entre 10^{-3} e 10^{-2} s^{-1} [27]. Uma variante do processo, designada por "alpha forging", que se baseia nos princípios dos tratamentos termomecânicos desenvolvidos para os aços, nomeadamente no ausforming, consiste num pré-aquecimento no domínio $\alpha + \gamma$ a uma temperatura próxima da temperatura de transição para o domínio α , seguido de uma arrefecimento rápido até à temperatura de forjamento, próxima da temperatura eutectóide. O forjamento é efectuado na presença de uma elevada percentagem

de α metaestável e permite a globulização completa da estrutura, enquanto que o forjamento isotérmico produz estruturas parcialmente globulizadas (cerca de 50% da estrutura lamelar é globulizada). A eficácia do processo depende da capacidade em reter no material uma percentagem elevada de α metaestável no decorrer do arrefecimento e durante o forjamento, pelo que só é aplicável a lingotes de reduzidas dimensões que possam ser rapidamente arrefecidos [27].

O forjamento a quente é efectuado a velocidades de deformação substancialmente superiores ($\approx 1\text{s}^{-1}$) às empregues no forjamento isotérmico. Comparativamente ao forjamento isotérmico, as estruturas obtidas por forjamento a quente, quando os processos são conduzidos à mesma temperatura nominal e com a mesma taxa de redução, são mais finas e uniformes e apresentam fracções globulizadas significativamente superiores (próximas de 100%), em virtude do material ser sujeito a um trabalho mecânico mais intenso no decorrer do processo [27]. É também prática comum a realização de forjamentos duplos. O recozimento do material após o primeiro forjamento no domínio $\alpha + \gamma$ favorece a recristalização estática e possibilita a destruição completa da estrutura deformada no primeiro forjamento [35]. Refira-se que os forjamentos duplos permitem aumentar a taxa de redução final [27].

A extrusão a quente é efectuada com velocidades de deslocamento entre 15 a 50 mm.s^{-1} , reduções compreendidas entre 4:1 e 12:1 e pré-aquecimentos situados entre 1050 e 1450°C. Tal como acontece com o forjamento a quente, a extrusão a quente requer o encapsulamento do material de forma a obter um produto são. Aliás, uma selecção criteriosa do material de encapsulamento bem como a geometria da cápsula são imperativos para minimizar as diferenças de comportamento à deformação e os efeitos da transferência de calor entre os dois materiais e obter um produto homogéneo com as características microestruturais pretendidas [27]. Os materiais de encapsulamento referidos com maior frequência são o titânio comercialmente puro, o aço inoxidável (AISI 304) e ligas de titânio (Ti-6Al-4V) [17, 27].

Na figura 21 estão esquematizados vários métodos de processamento, implementados na empresa Plansee AG, com vista à produção de componentes elaborados em γ -TiAl mediante a utilização de diversos processos de deformação plástica de pré-formas obtidas por fusão ou por pulverometalurgia.

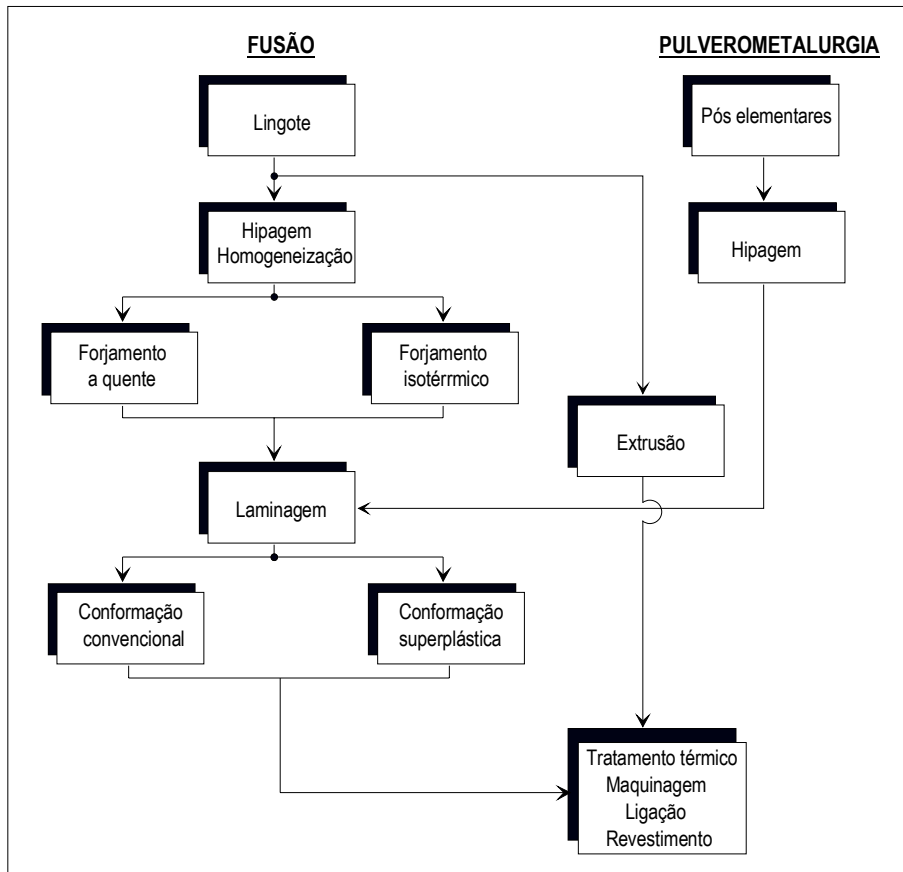


Figura 21 - Esquema de processamento da Plansee AG com vista à produção de componentes elaborados em γ -TiAl [7].

Na figura 22 mostram-se chapas obtidas por este processo. As pré-formas para laminagem obtidas por via pulverometalúrgica não necessitam de homogeneização nem de tratamento termomecânico antes da laminagem.

A conformação da chapa pode ser efectuada recorrendo quer a processos convencionais, desde que se atenda à fraca capacidade de deformação das ligas γ -TiAl, quer por deformação ou conformação superplástica (figura 23). Note-se que vários estudos efectuados sobre o comportamento superplástico de ligas γ -TiAl indicam a possibilidade de conformá-las superplasticamente abaixo de 1100°C.

Foram medidas deformações situadas entre 164 e 180% em diversas ligas testadas a 1000°C [7, 36]. Assim a conformação superplástica das ligas γ -TiAl pode ser efectuada recorrendo aos equipamentos desenvolvidos para as ligas de titânio [7].

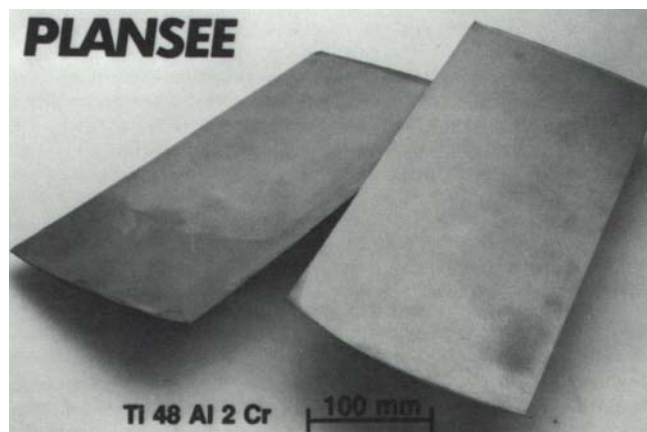


Figura 22 - Chapa em Ti-48Al-2Cr obtida por laminagem [17].

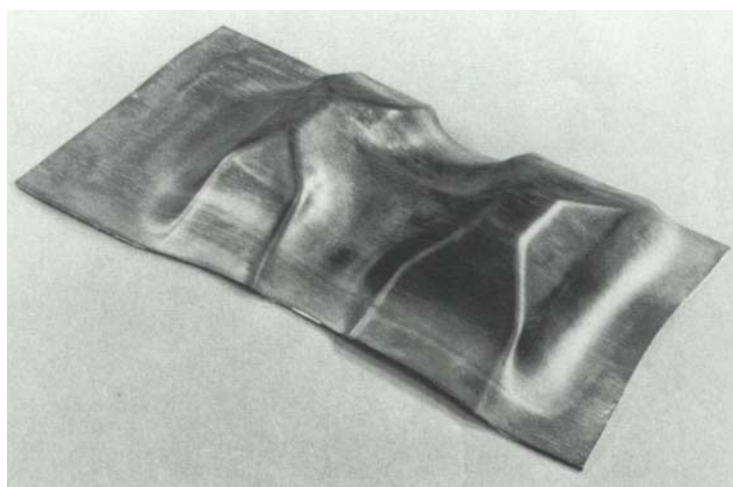


Figura 23 - Chapa em Ti-48Al-2Cr obtida por conformação superplástica [17].

1.4. Técnicas de ligação

A integração de qualquer material em estruturas funcionais requer o estudo e desenvolvimento de processos de ligação que originem a formação de junções sãs, cujas propriedades não sejam um factor limitativo para o desempenho em serviço dos componentes ligados. As ligas γ -TiAl não fogem à regra.

É notória a relativa escassez de publicações sobre processos de ligação envolvendo ligas γ -TiAl, contrariamente aos estudos relacionados com as aplicações, propriedades e técnicas de processamento destas ligas. A investigação levada a cabo no âmbito do processamento de ligações entre ligas γ -TiAl, bem como entre estas e outros materiais estruturais, tem demonstrado a possibilidade de se obterem ligações de boa qualidade recorrendo a diversas técnicas. A brasagem e a brasagem activa, a ligação por difusão no estado sólido, a brasagem por difusão, a soldadura por feixe de electrões e a soldadura por laser, são as técnicas mais aplicadas. Como é óbvio, a cada um destes processos de ligação estão associadas vantagens e limitações próprias, no entanto, e em regra, o estabelecimento de uma ligação com propriedades mecânicas, a alta temperatura, iguais ou semelhantes às das ligas γ -TiAl, requer a execução de um tratamento térmico posterior ou de um estágio relativamente longo à temperatura de processamento da ligação.

Os conceitos de capilaridade, molhabilidade, espalhamento e molhabilidade reactiva são essenciais para entender os fundamentos do processamento de ligações por brasagem, brasagem activa e brasagem por difusão. Assim, optou-se por fazer uma breve abordagem a estes conceitos, antes de focar as técnicas de ligação.

Os fundamentos das técnicas de ligação serão expostos posteriormente, de forma a ilustrar as potencialidades de cada técnica quando aplicada às ligas γ -TiAl.

1.4.1. Capilaridade, molhabilidade, espalhamento e molhabilidade reactiva

A capilaridade é um fenómeno físico determinante na obtenção de ligações são processadas por técnicas de brasagem. Desde que o processo de ligação seja conduzido em atmosfera protectora, a atracção capilar permite que o líquido preencha totalmente a zona da junta, sem que haja formação de porosidade ou falta de material. A relativa facilidade com que se obtêm, por brasagem, junções estanques está intrinsecamente relacionada com este fenómeno [37].

Considerando um sistema composto por um líquido e um sólido, a capilaridade resulta do balanço entre a atracção das moléculas do líquido entre si e a atracção entre as moléculas do líquido e as do sólido. Tecnicamente, para que haja atracção capilar, a força de adesão entre o sólido e o líquido, deverá ser superior à força de coesão do líquido; nesta situação o líquido molha o sólido [37].

Na figura 24 ilustra-se esquematicamente este princípio. Na figura encontram-se representas lamelas de vidro, imersas em dois líquidos diferentes: água e mercúrio. No primeiro caso, uma coluna de água *sobe* pelas paredes das lamelas, em resultado da atracção capilar. Uma fina película de água mantém-se aderente às paredes das lamelas quando estas são retiradas, porque o líquido molhou o sólido. No caso do mercúrio, não se verifica a formação da coluna de líquido entre as lamelas, nem a existência da película aderente quando estas são retiradas; não houve atracção capilar nem o mercúrio molhou o vidro.

A molhabilidade é definida como a redução da energia livre de superfície sólido-gás por intermédio do líquido, ou seja, ocorre a substituição de uma interface sólido-gás por uma interface sólido-líquido de menor energia. A avaliação do grau de molhabilidade é normalmente feita por intermédio da técnica da gota livre (*sessil drop method*), mediante a medição do ângulo de contacto (θ) entre o substrato sólido e o líquido (figura 25) [38-40].

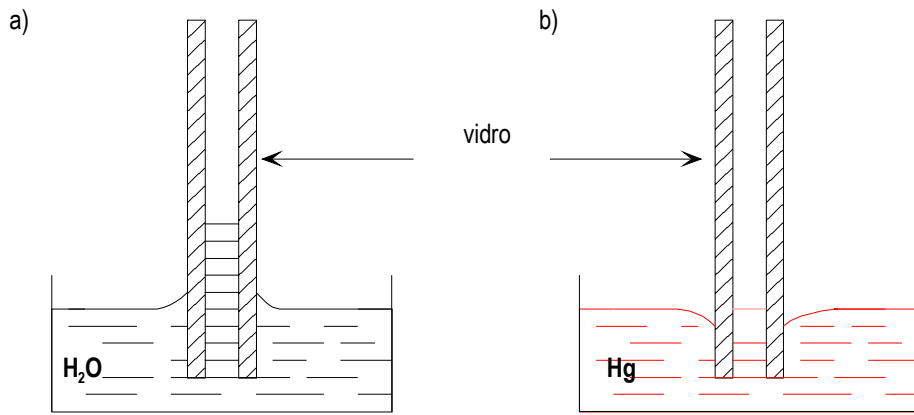


Figura 24 - Representação esquemática do princípio da atracção capilar. a) a água molha o vidro e há atracção capilar, uma coluna de líquido ergue-se entre as lamelas de vidro; b) o mercúrio não molha o vidro e não há atracção capilar. Adaptado de [37].

Considere-se uma gota de líquido sobre a superfície de um sólido, em equilíbrio químico estável ou metaestável, ou seja, numa situação em que nenhuma reacção ou transporte de massa ocorre na interface. Nestas condições a gota de líquido toma, sobre a superfície do sólido, uma configuração que pode ser aproximada à de uma calote esférica [41]. As energias livre de superfície sólido-gás, líquido-gás e sólido-líquido são designadas respectivamente por γ_{sv} , γ_{lv} e γ_{sl} (figura 25) [38].

A força motriz para a molhabilidade, é dada pela diferença ($\gamma_{sv} - \gamma_{sl}$) que actua na periferia da gota, sendo γ_{lv} a força resistente [38]. Quando se atinge o equilíbrio, verifica-se que :

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos \theta \quad (1)$$

Esta relação é conhecida como equação de Young.

Diz-se que há molhabilidade quando $\theta < 90^\circ$, o que acontece sempre que $\gamma_{sv} > \gamma_{sl} > \gamma_{lv}$ (figura 25 a). Esta configuração é típica, por exemplo, de uma gota de vidro ou de metal líquido sobre um substrato metálico. Para valores de $\theta > 90^\circ$, não há molhabilidade, a relação entre as energias livre de superfície é: $\gamma_{sv} < \gamma_{sl} < \gamma_{lv}$ (figura 25 b). Esta configuração é típica de uma gota de metal líquido sobre um substrato cerâmico [38].

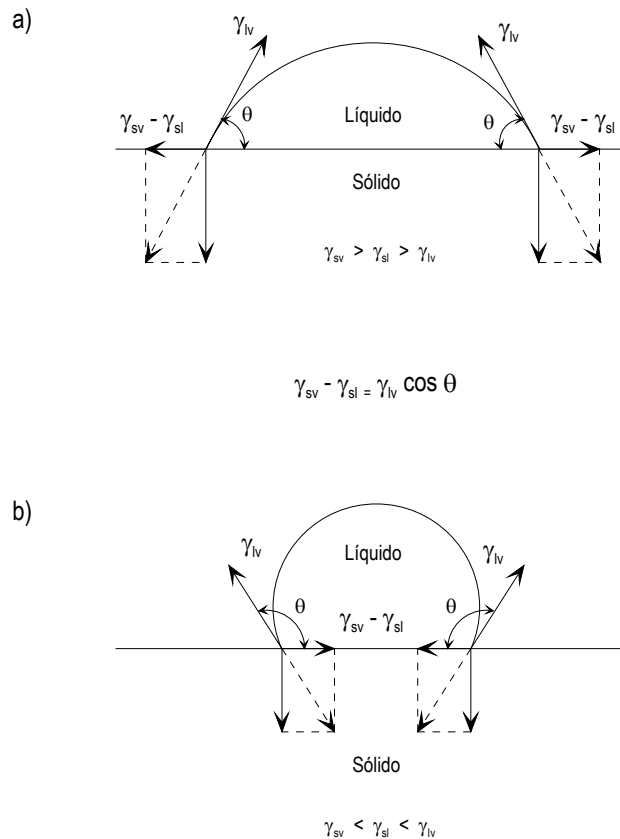


Figura 25- Duas das configurações possíveis de uma gota de líquido em equilíbrio sobre a superfície de um sólido [38].

O facto de um líquido molhar um sólido não é condição suficiente para que ocorra o seu espalhamento, mas sim requisito para que tal aconteça. O espalhamento de um líquido sobre a superfície de um sólido, implica não só a reacção entre ambos como também que o sólido seja um participante activo na reacção, i.e., o sólido terá que mudar obrigatoriamente de composição química. Dependendo do sistema, poderão existir reacções que conduzam à formação de novas fases, reacções de oxidação-redução e de dissolução [38, 42].

De forma a ilustrar o comportamento de um líquido sobre um substrato sólido em várias condições, tome-se como exemplo o diagrama de equilíbrio Cu-Ag representado na figura 26. Considere-se, à temperatura de 900°C, dois sólidos de composição A e B e dois líquidos de composição C e D. Qualquer que seja a

combinação líquido-sólido há molhabilidade, no entanto o espalhamento nem sempre se verifica.

Assim, se o líquido **C** for posto sobre o sólido **B**, o ângulo de contacto resultante é inferior a 90° , havendo molhabilidade mas não espalhamento. Neste caso, o líquido não se espalha pela superfície do sólido devido a não existir qualquer reacção entre as fases presentes, pois elas estão em equilíbrio químico estável. No entanto, se o líquido **C** for colocado em cima do sólido **A**, há espalhamento porque o sólido muda a composição para **B**, tornando-se no participante activo da reacção. Se um líquido **D** for posto sobre um sólido **B**, o líquido vai dissolver parte do sólido, de modo a mudar a composição para **C**, mas não há espalhamento porque o sólido é participante passivo na reacção, ou seja não muda de composição. Finalmente no caso de um líquido **D** e de um sólido **A**, ambos são participantes activos na reacção, ocorrendo uma mudança de composição, **D** para **C** e de **A** para **B**, respectivamente [38].

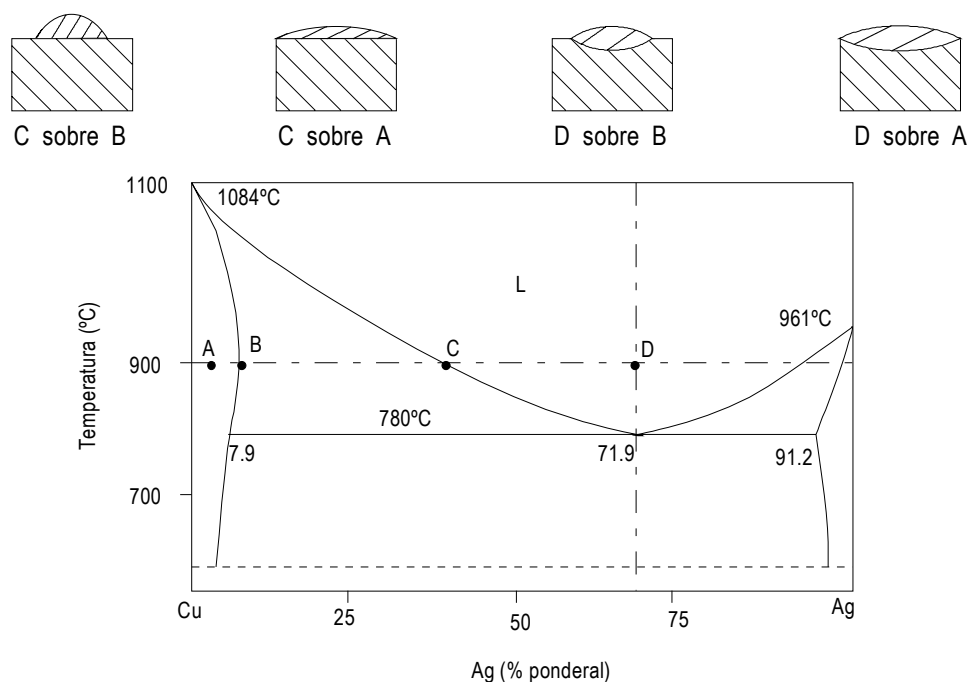


Figura 26 - Comportamento de diferentes combinações sólido-líquido em equilíbrio a 900°C [38].

Os ensaios de molhabilidade efectuados mediante a técnica da gota livre permitem também a determinação do valor de duas grandezas importantes para a

compreensão dos mecanismos de formação e caracterização das interfaces. Essas grandezas são o trabalho de imersão, W_i , e o trabalho de adesão, W_{ad} .

O trabalho de imersão permite caracterizar a infiltração de um metal líquido numa estrutura porosa (elaboração de compósitos de matriz metálica), ou ainda a infiltração de um metal líquido entre dois substratos (processamento de ligações por brasagem), e é dado pela seguinte equação [39]:

$$W_i = \gamma_{sl} - \gamma_{sv} = -\gamma_{lv} \cos \theta \quad (2)$$

O trabalho de adesão, que por definição é a energia necessária para separar reversivelmente uma interface sólido-líquido dando origem a interfaces sólido-gás e líquido-gás, traduz a intensidade das interacções desenvolvidas entre duas fases condensadas em contacto [39] e é dado pela equação (3) [39,43-45].

$$W_{ad} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - \gamma_{sl} \quad (3)$$

O trabalho de adesão pode ser calculado através da equação de Dupré (equação 4), mediante a medição de γ_{lv} e θ que são, contrariamente a γ_{sv} e γ_{sl} , duas grandezas facilmente mensuráveis [42, 45]. A equação de Dupré, ou de Young-Dupré, resulta da combinação das equações (1) e (3).

$$W_{ad} = \gamma_{lv} (1 + \cos \theta) \quad (4)$$

Esta relação é demonstrativa de como o grau de molhabilidade resulta da competição entre dois tipos de forças: as que regem a coesão do líquido, função de γ_{lv} (a energia de coesão do líquido é aproximadamente igual a $2\gamma_{lv}$), e a força de atracção exercida sobre os átomos do líquido pelo sólido, expressa em termos de W_{ad} [39, 45].

O conceito de molhabilidade reactiva está associado à reacção química entre o líquido e o sólido, em resultado da qual ambos sofrem alteração da composição

química, e à formação na interface sólido-líquido de produtos de reacção molháveis pelo líquido. Os sistemas reactivos caracterizam-se por apresentarem uma forte dependência do ângulo de contacto relativamente à temperatura e ao tempo. Contrariamente os sistemas não reactivos são caracterizados por uma cinética de molhabilidade extremamente rápida e fraca dependência do ângulo de contacto relativamente à temperatura [45].

1.4.2. Brasagem e brasagem activa

A brasagem é um processo de ligação efectuado acima de 450°C, sem que haja fusão dos materiais de base. A ligação é promovida pela reacção de um líquido resultante da fusão de um metal ou de uma liga metálica, previamente inserida entre as superfícies dos materiais a ligar [37].

A brasagem activa foi desenvolvida com o intuito de facilitar o processamento de ligações envolvendo materiais de elevada estabilidade química, térmica e alta fragilidade, como os cerâmicos. As ligas de brasagem activa distinguem-se das ligas de brasagem convencionais por conterem pequenas quantidades de um elemento, denominado elemento activo ou reactivo, homogeneamente distribuído pela matriz, que se difunde para a interface entre a liga de brasagem e os materiais de base, onde participa em reacções de oxidação-redução e de dissolução, originando a formação de produtos de reacção, alguns dos quais molháveis pela liga de brasagem [46-48].

As ligas de brasagem activa baseiam-se em ligas de brasagem convencional, como, por exemplo, a liga Ag-Cu de composição eutética, às quais são adicionadas pequenas quantidades de elemento activo. Os elementos activos mais utilizados são os metais de transição (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, etc.) [46], destacando-se dentre estes o titânio. Na tabela 5, encontram-se indicadas algumas ligas comerciais de brasagem e de brasagem activa.

Tabela 5 – Composição química e temperaturas de liquidus e de solidus de algumas ligas de brasagem e de brasagem activa comercialmente disponíveis [56].

Designação	Composição química (% ponderal)	Temperatura (°C)	
		liquidus	solidus
Orotin	80Au-20Sn	280	280
Georo	88Au-12Ge	361	361
Nicutin-P	78,5Cu-5,7Ni-9,3Sn-6,5P	650	595
Incusil-ABA	59Ag-27,25Cu-12,5In-1,25Ti	715	605
Cusil	72Ag-28Cu	780	780
Cusin-1-ABA	63Ag-34,25Cu-1Sn-1,75Ti	806	775
Cusil-ABA	72Ag-32,25Cu-1,75Ti	815	780
Palcusil-10	59Ag-31Cu-10Pb	852	824
Ticusil-ABA	68,8Ag-26,7Cu-4,5Ti	900	780
Ticuni	70Ti-15Cu-15Ni	960	910
Tini-67	67Ti-33Ni	980	942
Copper-ABA	92,75Cu-3Si-2Al-2,25Ti	1024	958
Gold-ABA-V	97,5Au-1,75V-0,75Ni	1090	1045
Palniro-1	50Au-25Ni-25Pb	1121	1102
Palni	60Pb-40Ni	1238	1238

ABA - Liga de brasagem activa

As principais vantagens do processamento de ligações mediante a aplicação das técnicas de brasagem são [37, 42, 46, 47]:

- A temperatura de processamento relativamente baixa;
- A versatilidade, pois trata-se de processos aplicáveis a inúmeros sistemas;
- A relativa facilidade com que se obtêm juntas estanques;
- A acomodação dos diferenciais de expansão térmica, possibilitada pela plasticidade da liga de brasagem metálica.

O processamento de ligações por brasagem ou por brasagem activa consiste, genericamente, em inserir entre os dois materiais a ligar a liga de brasagem, e aquecer o conjunto em vazio. Durante o ciclo térmico, é normalmente aplicada ao

conjunto uma pressão, denominada pressão de contacto, destinada a promover um contacto íntimo entre as superfícies dos materiais envolvidos na ligação [46]. A temperatura de brasagem é, em regra, no mínimo, 20 a 30°C superior à temperatura de liquidus da liga de brasagem, de forma a garantir que durante o estágio à temperatura de processamento, o líquido formado esteja suficientemente fluído, molhe os materiais de base e, por capilaridade, preencha todas as cavidades existentes na junta. O líquido, ao entrar em contacto com os materiais de base, origina a formação de um ou vários produtos de reacção, em resultado de reacções de dissolução e de oxidação-redução [37]. Os produtos de reacção dispõem-se, em regra, em várias camadas com morfologia, composição e espessura variável que funcionam como elo de ligação entre os dois materiais [48-55].

Lugscheider *et al.* [46] referem que o nível de vazio deve ser pelo menos igual a 10^{-4} mbar à temperatura de brasagem. Conjuntamente com o nível de vazio, a pressão parcial de oxigénio deve também ser controlada. Esta exigência deve-se à grande afinidade do elemento activo para com o oxigénio: uma vez oxidado, o elemento activo deixa de estar disponível para participar nas reacções interfaciais.

O controlo das leis de aquecimento e de arrefecimento assume particular importância, principalmente quando se pretende processar ligações entre materiais dissimilares que apresentem diferenças significativas na condutibilidade térmica. A liga de brasagem, durante o aquecimento, poderá ser *deslocada ou arrastada* para o lado do material mais condutor. Este fenómeno é tanto mais intenso quanto menor a massa do material mais condutor em relação à do de menor condutibilidade térmica, e quanto mais elevada a velocidade de aquecimento. Por outro lado, quanto maior for a diferença entre a temperatura de solidus e a de liquidus da liga de brasagem, mais lenta deverá ser a velocidade de aquecimento, para garantir que a liga se encontre totalmente no estado líquido à temperatura de processamento. Um estágio abaixo da temperatura de solidus da liga, seguido de um aquecimento mais lento até à temperatura de brasagem, tal como se encontra representado na figura 27, soluciona o problema. Relativamente à lei de arrefecimento, se esta for demasiado elevada não há tempo suficiente para que a

liga de brasagem, e eventualmente os materiais de base, se deformem plasticamente de modo a acomodar as tensões residuais de origem térmica [57].

Refira-se ainda que, para que o processamento de ligações por brasagem seja bem sucedido, deve ser prestada especial atenção à limpeza e ao estado superficial dos materiais a ligar.

Relativamente à rugosidade das superfícies, um acabamento superficial mais fino, ou seja, uma rugosidade menor, em sistemas reactivos pode induzir uma diminuição no grau de molhabilidade. Pelo contrário, em sistemas de fraca reactividade, a diminuição da rugosidade provoca a diminuição do ângulo de contacto, i.e., o aumento da molhabilidade [45].

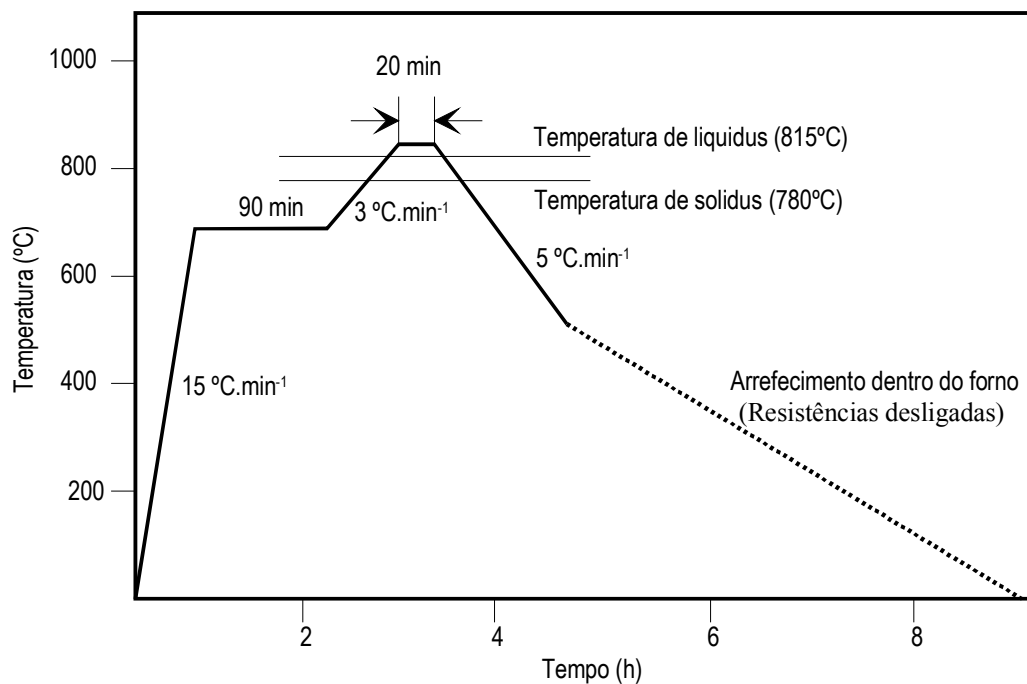


Figura 27 - Ciclo térmico para a ligação por brasagem activa entre a alumina e a liga Fe-41Ni, mediante a utilização de uma folha de Cusil-ABA como liga de brasagem [57].

As operações de desbaste ou de acabamento, de limpeza e o processamento da ligação devem, idealmente, ser realizadas imediatamente umas a seguir às outras. Quanto à limpeza, as superfícies dos materiais a ligar devem estar livres de sujidades e de filmes, nomeadamente de filmes constituídos por óxidos ou por compostos orgânicos. Estes filmes devem ser removidos uma vez que podem

potencialmente participar nas reacções interfaciais e originar produtos prejudiciais para a integridade da ligação [58].

O processamento de ligações por brasagem e brasagem activa em fornos de resistência eléctrica em atmosfera de gás inerte ou em vazio é a alternativa económica mais viável [57]. No entanto, o processo pode ser efectuado com recurso a outro tipo de fornos. Assim, por exemplo, o processamento de ligações poderá ser efectuado em fornos de indução de alta frequência. O termo *brasagem por indução* é frequentemente empregue para designar o processo de ligação, quando o processamento é efectuado com recurso a estes fornos. Os fornos de indução de alta frequência permitem efectuar aquecimentos rápidos (a temperatura de processamento é atingida entre cerca de 10 a 60 segundos) e localizados. Na maioria dos casos só a zona de ligação é aquecida. Os componentes a ligar são colocados no interior ou perto de uma bobine, por onde passa corrente alternada que induz o aquecimento da zona pretendida. As bobines são refrigeradas a água e desenhadas tendo em conta a geometria dos componentes. A frequência da corrente determina o tipo de aquecimento produzido; elevadas frequências produzem aquecimentos mais localizados que baixas frequências. Assim, a eficiência destes fornos depende em grande parte do *design* da bobine e da frequência da corrente aplicada [37].

O desenvolvimento de lâmpadas de quartzo de alta intensidade, capazes de produzir energia radiante na ordem dos 5000 W, e o surgimento no mercado de reflectores com propriedades adequadas, tornou viável o processamento de ligações por brasagem em fornos de infravermelhos. O processamento de ligações por brasagem nestes fornos, costuma ser denominado por *brasagem por infravermelhos* (infrared brazing). O calor é produzido por radiação, mediante a utilização de fontes (lâmpadas) que operam a frequências situadas abaixo da frequência da radiação vermelha do espectro de luz visível. Tal como a brasagem por indução, a brasagem por infravermelhos permite restringir o aquecimento dos componentes à zona de ligação. As velocidades de aquecimento e arrefecimento não são tão elevadas quanto as possibilitadas pelos fornos de indução de alta frequência mas, em contrapartida, o custo dos equipamentos é menor [37].

Shiue *et al.* [59] efectuaram o processamento de ligações entre uma liga Ti-50Al por brasagem por infravermelhos mediante a utilização da liga de brasagem Cusil (vide tabela 5). As ligações foram processadas entre 900 e 1150°C, com tempos de estágio à temperatura de brasagem compreendidos entre 15 e 180 segundos. Neste estudo, sugere-se a formação das seguintes fases nas interfaces: AlCuTi, AlCu₂Ti, α_2 -Ti₃Al, γ -TiAl e (Ag). O valor máximo da resistência ao corte das ligações à temperatura ambiente (340 MPa), foi obtido para o processamento efectuado a 950°C com 60 segundos de estágio. Neste estudo, verificou-se que a degradação da resistência das ligações com o aumento do tempo de estágio, para a mesma temperatura de brasagem, está relacionada com o crescimento de uma camada de reacção constituída por AlCuTi, esta camada é a mais dura (597 HV (10g)) e, provavelmente, a mais frágil das detectadas na interface.

Tetsui [15] procedeu à ligação de um rotor de um motor diesel, elaborado na liga Ti-33,5Al-0,5Cr-1Nb-0,5Si (% ponderal), com a superliga Incoloy 909. Este conjunto foi posteriormente ligado por soldadura por feixe de electrões a um veio de aço de baixa liga (ver figura 28). A ligação entre a liga γ -TiAl e a superliga foi efectuada por brasagem, sendo utilizada a liga de brasagem Cusil. Refira-se que neste trabalho não se encontram indicados a temperatura e o tempo de estágio de brasagem. Em resultado da reacção da liga de brasagem com a liga γ -TiAl, é sugerida a formação do composto TiCu₂Al na interface, junto à liga intermetálica. A camada de reacção formada por este composto apresenta a dureza mais elevada da interface (\approx 500 HV); nas restantes zonas a dureza varia entre cerca de 350 HV, junto à superliga, e cerca de 180 HV, no centro, provavelmente constituído por uma solução sólida de prata. Verificou-se que as ligações apresentavam, à temperatura ambiente, 343 MPa de resistência à tracção (a fractura ocorreu através da liga γ -TiAl), diminuindo para 214 MPa a 350°C (a fractura ocorreu através da interface).

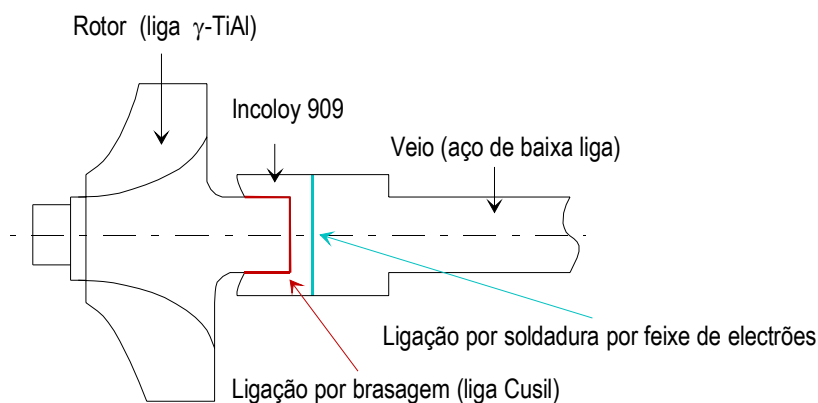


Figura 28 - Representação esquemática do processo de ligação de um rotor elaborado em γ -TiAl a um veio em aço. Adaptado de [15].

Noda *et al.* [60] processaram ligações por brasagem por indução entre a liga Ti-33,5Al-0,5Cr-1Nb-0,5Si (% ponderal) e o aço inoxidável AISI 4340, utilizando a liga de brasagem activa Cusil-ABA. As ligações foram efectuadas a 830°C, com um estágio de 30 segundos à temperatura de brasagem. Foram detectadas duas fases na interface: Ag-33Cu-10Fe-2Ti-1Al (% atómica), formada junto ao aço e Cu-24Ti-12Al-1Ag (% atómica), localizada junto à liga γ -TiAl. Sugere-se que esta última, corresponda ao composto $AlCu_2Ti$. As ligações foram posteriormente sujeitas a um recozimento a 600°C, efectuado com o intuito de aliviar tensões induzidas na interface. As ligações apresentavam sensivelmente a mesma resistência à tracção à temperatura ambiente e a 500°C (320 e 310 MPa, respectivamente).

Uenishi *et al.* [61] realizaram um estudo que consistiu no processamento de ligações entre uma liga Ti-34Al (% ponderal), obtida por fundição e com estrutura lamelar, mediante a utilização de uma folha de alumínio. As ligações foram efectuadas a 700 e a 900°C com um estágio à temperatura de brasagem igual a 60 minutos. De forma a evitar o aparecimento de porosidade e de fissuras nas interfaces, foram aplicadas pressões de 10 ou 30 MPa durante o ciclo térmico de brasagem. Para todas as condições de processamento, o titânio da liga γ -TiAl difundiu-se para o líquido formado na zona da interface, onde se combinou com o alumínio, originando a formação de $TiAl_2$ e $TiAl_3$. No entanto, só as ligações efectuadas a 900°C com uma pressão de 30 MPa apresentavam interfaces sãs. Estas

ligações foram posteriormente sujeitas a um tratamento térmico a 1300°C durante 60 minutos que visava promover a formação, na interface, de uma estrutura semelhante à da liga γ -TiAl. O tratamento térmico, apesar de não ter promovido a formação da estrutura lamelar, permitiu obter uma interface totalmente constituída por γ -TiAl e ligações com resistência à tracção igual a 220 MPa à temperatura ambiente e a 600°C.

Nas tabelas 6, 7 e 8 encontram-se indicados, respectivamente, os sistemas de materiais utilizados nalguns destes estudos, as condições de processamento que originaram a resistência mecânica máxima das ligações e os valores de resistência mecânica máxima das ligações.

Tabela 6 - Sistemas de materiais e tipo de forno utilizados no processamento de ligações por brasagem e brasagem activa, envolvendo ligas γ -TiAl.

Estudo / Referência	Materiais de base	Liga de brasagem	Tipo de forno
1 / [59]	Ti-50Al	Cusil	Infravermelhos
2 / [60]	Ti-33,5Al-0,5Cr-1Nb-0,5Si ^(a) / AISI 4340	Cusil-ABA	Indução
3 / [61]	Ti-34Al ^(a)	Alumínio	Resistência eléctrica

^(a) percentagem ponderal.

Tabela 7 - Variáveis de processamento (temperatura (T), tempo (t) e pressão (p)) conducentes à resistência mecânica máxima das ligações.

Estudo / Referência	Processamento das ligações			Tratamento térmico		
	T (°C)	t (s)	p (MPa)	T (°C)	t (s)	p (MPa)
1 / [59]	950	60	-	-	-	-
2 / [60]	830	30	-	600	1800	-
3 / [61]	900	3600	30	1300	3600	-

Tabela 8- Resistência mecânica máxima de ligações, processadas por brasagem e brasagem activa envolvendo ligas γ -TiAl.

Estudo / Referência	Resistência mecânica (MPa)		Tipo de ensaio
	Temperatura ambiente	Alta temperatura	
1 / [59]	340	-	Corte
2 / [60]	320	310 a 500°C	Tracção
3 / [61]	220	220 a 600°C	Tracção

1.4.3. Ligação por difusão no estado sólido

A ligação por difusão no estado sólido é um processo totalmente conduzido no estado sólido, estando excluída a intervenção de qualquer fase líquida no estabelecimento da ligação. De uma forma genérica, o processo é conduzido nas seguintes condições:

- A temperatura de ligação é inferior à temperatura de fusão dos materiais de base [62], situando-se tipicamente entre 50 a 80% da temperatura absoluta de fusão dos materiais a ligar [63];
- O tempo de estágio à temperatura de ligação varia entre alguns minutos e várias horas [63];
- O estabelecimento da ligação requer a aplicação de pressão que, no entanto, deverá ser substancialmente inferior às que provocariam deformações plásticas macroscópicas nos materiais de base [62]. Na prática, as pressões aplicadas correspondem a uma pequena fracção da tensão de cedência à temperatura ambiente dos materiais de base [63], podendo variar entre as dezenas e algumas centenas de MPa;
- Poderá ser introduzida uma camada intermédia entre os materiais de base de forma a facilitar o estabelecimento da ligação ou a impedir a formação de fases frágeis na interface. Por norma, a camada intermédia consiste num metal puro, utilizado na forma de folha ou de revestimento [62].

As principais vantagens do processo residem na possibilidade de obter junções em que a interface apresenta composição química e estrutura idêntica à dos materiais de base e, conseqüentemente, resistência mecânica semelhante. A zona correspondente à interface apresenta-se muitas vezes como uma *finha linha* [64, 65], sendo praticamente indistinguível dos materiais de base. Dado tratar-se de um processo conduzido totalmente no estado sólido, os riscos de fissuração associados à solidificação são eliminados e a *degradação* da superfície dos componentes a ligar é mínima, comparativamente aos processos que envolvem a formação e a reacção de um líquido na zona de ligação. No entanto, trata-se de um processo que requer a aplicação de “elevadas” pressões, o que muitas vezes não é viável, tendo por isso que ser restringido à ligação de componentes de dimensão reduzida. Outras das limitações da ligação por difusão no estado sólido são os custos dos equipamentos, a aplicação somente a junções de geometria simples e apenas a superfícies planas [66].

A ligação é promovida pela deformação microscópica dos materiais de base na interface, em conjunção com mecanismos de difusão. É geralmente aceite que o estabelecimento da ligação se processa através de três fases ou estágios (figura 29), a saber [62]:

- Fase I - Deformação das microsaliências;
- Fase II - Transporte de massa controlado por difusão;
- Fase III - Migração da interface.

Fase I: Uma superfície nunca se encontra totalmente limpa nem rigorosamente plana. Na realidade, a área de contacto inicial entre duas superfícies a ligar representa uma pequena fracção da área da junta, uma vez que o contacto inicial é apenas estabelecido entre algumas das microsaliências existentes em ambas as superfícies. À temperatura ambiente, sob acção da carga aplicada, as microsaliências deformam desde que a área de contacto entre elas permita ultrapassar a tensão de cedência do material. Verifica-se assim, desde o momento da aplicação da carga, um aumento da área efectiva de contacto entre os materiais a ligar devido à deformação das microsaliências. À temperatura ambiente a

deformação é muito limitada mas, à medida que a temperatura aumenta, a tensão de escoamento do material vai diminuindo, possibilitando o aumento da deformação das microsaliências e, conseqüentemente, o aumento da superfície de contacto entre os dois materiais. Com o aumento do tempo e da temperatura, a deformação das microsaliências passa a ser controlada por mecanismos de fluência. À medida que a superfície de contacto aumenta, as tensões que actuam na superfície das microsaliências diminuem e conseqüentemente a deformação por fluência vai abrandando até deixar de ter significado. Idealmente, no fim deste estágio, a deformação das microsaliências deverá originar uma superfície de contacto plana, na qual se encontram dispersos alguns poros.

Fase II: A eliminação da maioria dos poros ocorre nesta fase. A força motriz para a densificação ou colapso dos poros é a diminuição da energia livre de superfície resultante do decréscimo da porosidade. O colapso dos poros acontece por difusão em volume, através da matriz para o interior dos poros, por difusão através das fronteiras de grão e por deformação plástica. A importância relativa de um dos mecanismos, difusão ou deformação plástica, depende de vários factores tais como: os materiais envolvidos, a geometria do poro, a microestrutura e as variáveis de processamento [62]. A difusão e a deformação plástica são ambos considerados mecanismos operantes quando a dimensão dos poros é superior a 20 μm ; o colapso de poros de menor dimensão é controlado por difusão. A diminuição do tamanho de grão favorece o aumento da velocidade de difusão (principalmente para baixas temperaturas de processamento), no entanto, as variáveis que assumem o papel preponderante na eliminação da porosidade são a temperatura de processamento e o tempo de estágio [67].

Fase III: No decorrer da segunda fase os poros tornam-se muito menores e a maioria é eliminada. Assim, a sua influência no ancoramento das fronteiras de grão diminui de tal forma que se torna possível a migração da fronteira de grão interfacial, i.e., as fronteiras entre os grãos de ambas as superfícies de contacto, para uma configuração de menor energia. A força motriz para esta migração é a redução da energia livre de superfície associada à diminuição da área da fronteira de grão interfacial. Esta fronteira de grão, cuja configuração inicial era aproximada à de

uma linha recta, torna-se distorcida, com penetrações locais de alguns micrómetros em ambos os materiais, e indistinguível das restantes fronteiras de grão da microestrutura. À medida que a fronteira de grão interfacial migra, os poros remanescentes ficam encurralados no interior dos grãos, deixando de estar em contacto com fronteiras de grão. A eliminação destes poros continua a ser promovida por difusão, mas agora só a difusão em volume é efectiva. A eliminação total dos poros remanescentes já não produz uma melhoria significativa das propriedades mecânicas da ligação [62].

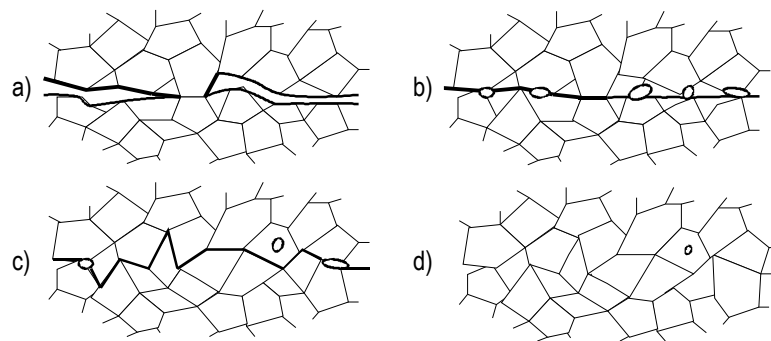


Figura 29 - Estabelecimento da ligação por difusão no estado sólido. a) contacto inicial limitado a algumas microsaliências; b) aumento da área de contacto por deformação plástica e fluência das microsaliências; c) eliminação da maioria dos poros e migração da fronteira de grão da interface; d) no fim do processo, a fronteira de grão da interface é indistinguível das restantes fronteiras de grão da microestrutura. Adaptado de [62].

De forma a facilitar o estabelecimento da ligação ou evitar a formação de fases frágeis na interface, é muitas vezes utilizada uma camada intermédia que, em regra, consiste numa folha ou num revestimento de um metal puro. A selecção do material da camada intermédia é feita tendo em conta a sua compatibilidade com os materiais de base [62]. Assim, a camada intermédia não deverá provocar alterações da microestrutura ou da composição química que afectem desfavoravelmente as propriedades mecânicas ou a resistência à corrosão da ligação [67]. A camada intermédia também não deverá originar eutéticos de baixo ponto de fusão ou fases frágeis em resultado da sua reacção com os materiais de base [62].

Refira-se finalmente que a rugosidade das superfícies a ligar, definida pelo quociente entre a amplitude e o comprimento de onda médios das microsaliências da superfície, é tipicamente 1:50 [cf. 63]. A rugosidade das superfícies de ligação assume um papel importante uma vez que, como foi anteriormente referido, o estabelecimento da ligação implica a eliminação dos poros que resultam do facto de as duas superfícies de ligação nunca serem exactamente planas e paralelas.

Glatz e Clements [68] efectuaram ligações por difusão no estado sólido entre a liga Ti-47Al-2Cr-0,2Si, bem como entre esta e a liga de titânio Ti-6Al-4V (% ponderal). As ligações entre a liga γ -TiAl foram efectuadas a 1000°C, com tempos de estágio de 1 e 3 horas e pressões de 20 e 40 MPa. As ligações envolvendo a liga Ti-6Al-4V foram processadas a 1000°C durante 3 horas, mediante a aplicação de uma pressão de 20 MPa. Para todas as condições de processamento foram obtidas interfaces livres de defeitos. Estes autores verificaram que as interfaces, resultantes da ligação entre a liga γ -TiAl, apresentavam um tamanho de grão mais fino que o material de base, tendo também detectado a formação de finas partículas de α_2 -Ti₃Al nas zonas adjacentes à liga γ -TiAl. Em resultado da diminuição do tamanho de grão, a dureza nas interfaces (\approx 370 HV) era superior à da liga γ -TiAl (\approx 290 HV). Foi também verificado que, para as condições de processamento estudadas, a resistência à tracção das ligações variava entre 555 e 519 MPa e entre 605 e 537 MPa, à temperatura ambiente e a 700°C, respectivamente. Neste estudo, as ligações entre a liga γ -TiAl e a liga Ti-6Al-4V apresentavam 583 MPa de resistência à tracção à temperatura ambiente (a fractura ocorreu na liga γ -TiAl) e 235 MPa a 700°C (a fractura ocorreu na liga Ti-6Al-4V).

Çam e Koçak [69] processaram ligações por difusão no estado sólido entre a liga Ti-47Al-4,5(Cr, Nb, Si, B), a temperaturas entre 950 e 1100°C com tempos de estágio de brasagem de 1 e 3 horas e pressões de 20, 30 e 40 MPa. As ligações foram posteriormente tratadas termicamente a 1430°C durante 30 minutos. Para todas as condições de processamento foram obtidas interfaces sãs, constituídas por grãos de γ -TiAl recristalizados. Neste estudo verificou-se que a realização do tratamento térmico produzia um aumento significativo da resistência ao corte das ligações. As ligações processadas a 1000°C durante 3 horas com um pressão de

40 MPa, apresentavam, depois de tratadas termicamente, o valor máximo da resistência ao corte (446 MPa).

A ligação entre as ligas Ti-5,8Al-4Sn-3,5Zr-0,7Nb-0,35Si-0,06C (% ponderal) e Ti-33Al-2Fe-1,8V-0,1B (% ponderal) efectuada a 900°C, com um tempo de estágio de 1 hora e uma pressão de 200 MPa, foi estudada por Holmquist *et al.* [64]. O processo resultou na formação de interfaces sãs, com cerca de 5 a 7 μm de espessura, compostas por duas camadas de reacção, ambas constituídas essencialmente por α_2 -Ti₃Al. Os ensaios de resistência à tracção revelaram que a resistência das ligações era semelhante à da liga γ -TiAl à temperatura ambiente (460 MPa) e a 600°C (480 MPa). Neste estudo, foram também efectuados ensaios de resistência à fluência, tendo-se verificado que, embora a maior parte da deformação ocorresse na liga de titânio, a fractura tinha origem na interface. A fluência provocava a formação de poros na interface, cuja interligação originava fissuras que se propagavam em direcção à liga γ -TiAl. Ao ser excedido o valor da tenacidade à fractura da liga intermetálica, as fissuras propagavam-se rapidamente através da liga acabando por originar a rotura do material.

Ligações entre SiC e TiAl foram processadas por Huijie *et al.* [70] a 1300°C, com tempos de estágio compreendidos entre 30 minutos e 8 horas, e pressão de 35 MPa. Verificou-se que as interfaces resultantes eram compostas por três camadas de reacção, constituídas por: TiC, Ti₅Si₃C_x + TiC, TiAl + TiAl₂, sequencialmente, partindo da amostra de SiC para a de TiAl. Neste trabalho também é proposto um mecanismo de reacção para a formação das interfaces.

Refira-se finalmente o estudo efectuado por Baeslack *et al.* [71] que consistiu no processamento de ligações entre a liga Ti-48Al-2Cr-2Nb, utilizando como fonte de aquecimento um feixe de electrões (*electron beam diffusion bonding*). As ligações foram processadas com uma pressão de 7,5 MPa, a potência e o tempo de aplicação do feixe foram regulados de forma a permitir o processamento a cerca de 1200°C. As interfaces resultantes apresentavam-se livres de defeitos, com uma estrutura near- γ (igual à do material de base) na zona central e uma estrutura lamelar nas zonas situadas nas proximidades da superfície das amostras. A dureza da zona

central variava, através da interface, entre 240 e 260 HV (1 kg) e a das zonas perto da superfície entre 250 e 280 HV (1 kg). Nos ensaios de resistência à flexão em três pontos as amostras fracturam através do material de base.

Nas tabelas 9, 10 e 11 encontram-se indicados, respectivamente, os sistemas de materiais utilizados nalguns destes estudos, as condições de processamento que originaram a resistência mecânica máxima das ligações e os valores de resistência mecânica máxima das ligações.

Tabela 9- Sistemas de materiais e tipo de forno utilizados no processamento de ligações por difusão no estado sólido, envolvendo ligas γ -TiAl.

Estudo / Referência	Materiais de base	Tipo de forno
1 / [68]	Ti-47Al-2Cr-0,2Si	Resistência eléctrica
2 / [68]	Ti-47Al-2Cr-0,2Si / Ti-6Al-4V ^(a)	Resistência eléctrica
3 / [69]	Ti-47Al-4,5(Cr, Nb, Si, B)	Resistência eléctrica
4 / [64]	Ti-33Al-2Fe-1,8V-0,1B ^(a) / Ti-5,8Al-4Sn-3,5Zr-0,7Nb-0,35Si-0,06C ^(a)	Resistência eléctrica
5 / [72]	Ti-47Al-4 (Cr, Mn, Nb, Si B)	Resistência eléctrica
6 / [71]	Ti-48Al-2Cr-2Nb	Aquecimento efectuado por feixe de electrões

^(a) percentagem ponderal.

Tabela 10 - Variáveis de processamento (temperatura (T), tempo (t) e pressão (p)) conducentes à resistência mecânica máxima das ligações.

Estudo / Referência	Processamento das ligações			Tratamento térmico		
	T (°C)	t (s)	p (MPa)	T (°C)	t (s)	p (MPa)
1 / [68]	1000	3600	40	-	-	-
2 / [68]	950	10800	20	-	-	-
3 / [69]	1000	10800	40	1430	1800	-
4 / [64]	900	3600	200	-	-	-
5 / [72]	1150	3600	20	-	-	-
6 / [71]	1200	300	7,5	-	-	-

Tabela 11- Resistência mecânica máxima de ligações processadas por difusão no estado sólido, envolvendo ligas γ -TiAl.

Estudo / Referência	Resistência mecânica (MPa)		Tipo de ensaio
	Temperatura ambiente	Alta temperatura	
1 / [68]	555	605 a 700°C	Tracção
2 / [68]	583	235 a 700°C	Tracção
3 / [69]	446	-	Corte
4 / [64]	460	480 a 600°C	Tracção
5 / [72]	400	-	Tracção
6 / [71]	Ensaio qualitativo: fractura ocorreu no material de base, <i>longe</i> da interface.		Flexão em três pontos

1.4.4. Brasagem por difusão

A ligação por brasagem por difusão apresenta-se como alternativa à ligação por difusão no estado sólido, quando se torna proibitivo o emprego de elevadas temperaturas e pressões de processamento por provocarem a degradação do material de base. Este processo apresenta algumas das vantagens da brasagem (temperatura relativamente baixa e reduzida pressão de processamento) e da ligação por difusão no estado sólido (interfaces com a estrutura e a resistência do material de base) [67].

Contrariamente à ligação por difusão no estado sólido, e tal como a brasagem, a ligação por brasagem por difusão, envolve a participação de uma fase líquida no estabelecimento da ligação. De uma forma genérica, o processo consiste em aquecer, em vazio, o conjunto constituído pelos materiais de base e por uma camada intermédia, de forma a induzir a formação de uma fase líquida na interface à temperatura de processamento [73]. A formação do líquido poderá ocorrer em virtude de:

- A temperatura de fusão da camada intermédia ter sido excedida;

- A interdifusão na camada intermédia originar a formação de uma liga com ponto de fusão inferior à temperatura de processamento;
- A interdifusão entre os materiais de base e a camada intermédia originar uma liga com ponto de fusão inferior à temperatura de processamento.

Embora não seja necessário que a totalidade da interface, leia-se camada intermédia, se encontre no estado líquido à temperatura de processamento, é obrigatória a formação de uma fase líquida na zona adjacente aos materiais de base. O líquido formado flui e preenche os espaços vazios na interface, resultantes da irregularidade das superfícies dos materiais (figura 30), e torna-se activo, dissolvendo parte do material de base bem como contaminações superficiais [74]. À temperatura de processamento, em condições ideais, a interdifusão entre os materiais de base e a camada intermédia origina a solidificação isotérmica do líquido e, posteriormente, a homogeneização total entre a interface e os materiais de base [66, 73]. A *magnitude* da difusão dependerá da temperatura e do tempo de estágio de brasagem, da quantidade de elementos da camada intermédia *disponíveis* para se difundirem e da solubilidade mútua entre os materiais de base e a camada intermédia [73]. Assim, uma selecção criteriosa das variáveis de processamento (temperatura de brasagem, tempo de estágio e tipo de camada intermédia) torna-se indispensável para que o processo seja bem sucedido.

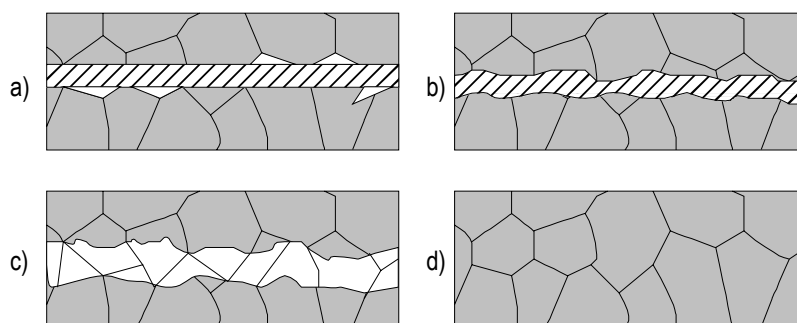


Figura 30- Evolução da zona interfacial no decorrer do processamento de ligações por brasagem por difusão. a) camada intermédia inserida entre os materiais de base; b) fusão da camada intermédia; c) solidificação isotérmica do líquido formado na interface; d) homogeneização da composição química e da microestrutura entre a interface e os materiais de base. Adaptado de [73].

A camada intermédia é geralmente utilizada na forma de folha ou de revestimento, podendo, no entanto, assumir uma *configuração* mais complexa. Por exemplo, poderá consistir em várias folhas de metais puros e/ou de ligas metálicas, ou ainda na junção de um revestimento sobre o material de base e de uma ou mais folhas. O revestimento poderá por seu turno ser constituído por um ou vários elementos, pretendendo-se no último caso originar a formação de uma liga. Alguns exemplos são apresentados na tabela 12 e na figura 31.

Embora a ligação por brasagem por difusão não necessite do emprego de uma pressão de processamento, é geralmente aplicada uma pressão ao conjunto a ligar. Essa pressão, tal como no processamento de ligações por brasagem, toma a designação de pressão de contacto e destina-se a promover um contacto íntimo entre as superfícies dos materiais envolvidos na ligação, pelo que será sempre de intensidade reduzida.

Tabela 12 - Alguns exemplos de camadas intermédias utilizadas em estudos sobre ligação por brasagem por difusão.

Sistema de materiais MB/ <u>CI</u> /MB	Forma da camada intermédia	Referência
TiAl/ <u>Al</u> /Ti/ <u>Al</u> /TiAl	Folhas	[75]
γ -TiAl ^(a) / <u>Ticuni</u> /Ti-6Al-4V	Folha	[76]
γ -TiAl ^(a) / <u>Ticuni</u> /Ti-6Al-4V	Revestimento (pulverização catódica)	[76]
γ -TiAl ^(a) / <u>(Cu,Ni)</u> /Ti/ <u>(Cu,Ni)</u> /Ti-6Al-4V	Folhas	[76]
NiAl/ <u>Ni-4,5Si-3,2B</u> ^(b) /Ni	Folha	[77,78]
NiAl/ <u>Cu</u> /Ni	Folha	[79]
Si ₃ N ₄ / <u>Au</u> /Ni-22Cr/ <u>Au</u> /Si ₃ N ₄	Revestimento - Au Folha - Ni-22Cr	[66]

MB - Material de base; CI - Camada intermédia;

^(a) Ti-45Al-2Nb-2Mn + 0,8(% volúmica) TiB₂; ^(b) percentagem ponderal.

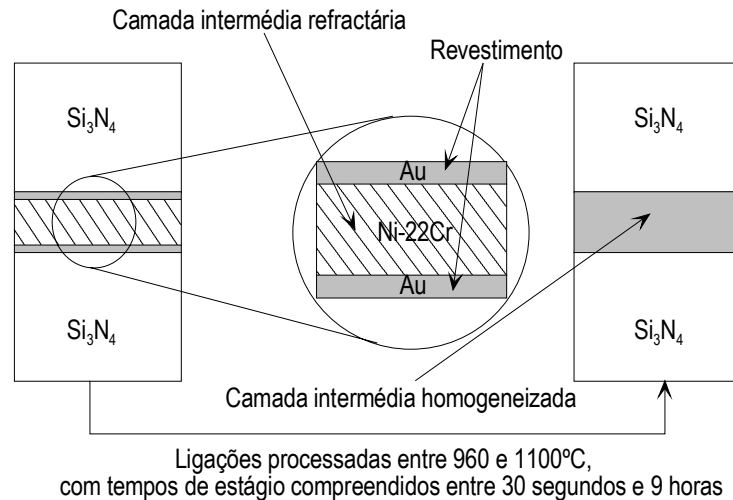


Figura 31 - Esquema do processo de ligação por brasagem por difusão aplicado à ligação do nitreto de silício. Adaptado de [66].

Saliente-se ainda que na indústria aeronáutica e aeroespacial a ligação por brasagem por difusão toma muitas vezes designações comerciais, a saber: *active diffusion bonding (ADB)*, *active diffusion healing (ADH)* ou ainda *transient liquid-phase (TLP) bonding*. Em todos estes casos o processo de ligação é na realidade a brasagem por difusão; sempre que se pretenda aludir à ligação por brasagem por difusão será precisamente este o termo a utilizar [73].

Os modelos propostos para explicar o estabelecimento da ligação por brasagem por difusão consideram que o processo se desenrola segundo três estágios ou etapas sequenciais, designadas por [78]:

- Dissolução do material de base;
- Solidificação isotérmica;
- Homogeneização.

De forma a entender os fenómenos ocorridos nas diferentes etapas do processo, considere-se um sistema simples, em que o material de base consiste numa liga monofásica A-B, e que a camada intermédia apresenta uma composição próxima da do eutético A-B, como se indica na figura 32.

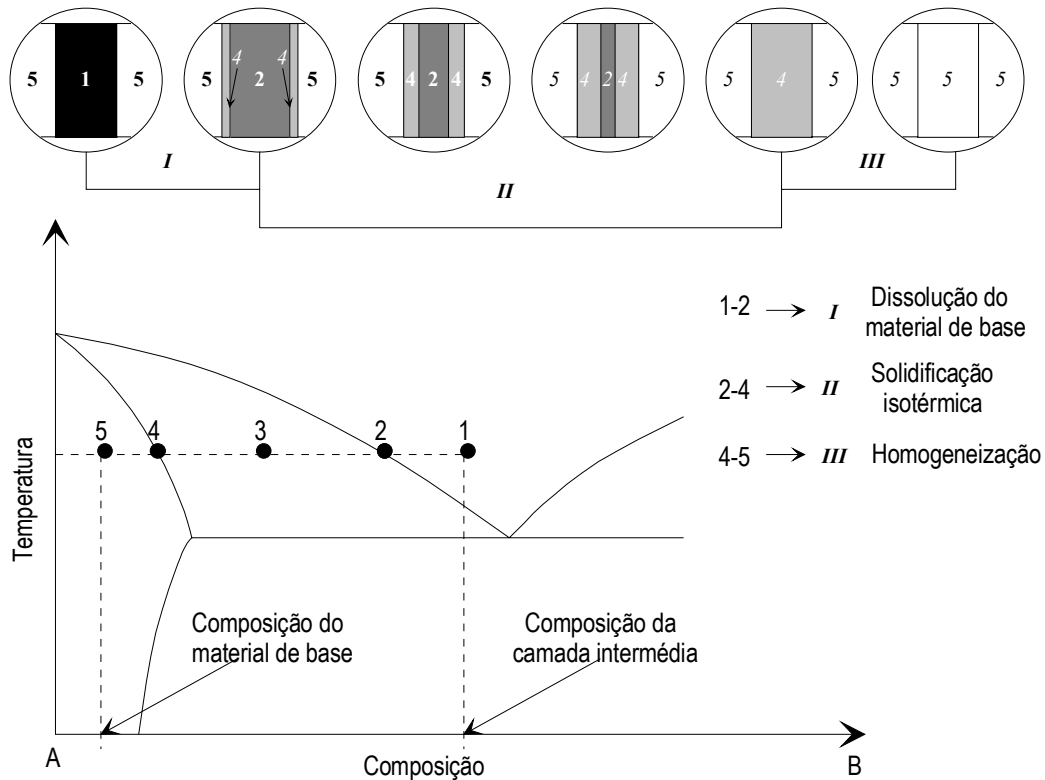


Figura 32 - Esquema representativo do modelo proposto para o estabelecimento de ligações por brasagem por difusão aplicado a um sistema binário, simples e ideal, i.e., o material de base consiste numa solução sólida (AB) e a camada intermédia tem uma composição próxima da do eutético A-B. Adaptado de [67].

À temperatura de processamento a camada intermédia encontra-se no estado líquido. A dissolução do material de base pelo líquido e a interdifusão entre a camada intermédia e o material de base, resultam no estabelecimento de um equilíbrio local na interface em que, na zona adjacente à interface, a composição do material de base e a do líquido correspondem, respectivamente, à composição da linha de solidus e à composição da linha de liquidus do diagrama de equilíbrio A-B. Assim, as composições do sólido e do líquido serão as correspondentes aos pontos 4 e 2, respectivamente, no diagrama de equilíbrio representado na figura 32. Este equilíbrio local entre sólido e líquido manter-se-á fixo durante o subsequente estágio de solidificação isotérmica. Durante este estágio, a difusão de soluto proveniente do líquido para o material de base resulta na *progressão* do sólido para a zona da interface em detrimento da quantidade de líquido. No fim da solidificação isotérmica o sólido na zona da interface terá a composição correspondente ao ponto 4 indicado na figura 32. O gradiente de composição entre

a interface e o material de base é removido na etapa de homogeneização por difusão no estado sólido. No fim do processo resultará uma homogeneidade química e microestrutural entre o material de base e a interface.

O mecanismo acima descrito tem por base um sistema ideal. Na prática, os materiais utilizados em aplicações estruturais apresentam composição química e microestrutura mais complexas e a camada intermédia não é composta pelos mesmos elementos do material de base. A reacção do líquido com o material, ou os materiais de base, não origina exclusivamente a formação de soluções sólidas, mas também de diversos compostos. As interfaces resultantes não apresentam homogeneidade química ou microestrutural após o processamento; caracterizam-se, em regra, por serem constituídas por várias camadas de reacção, com composição química, morfologia e espessura variável. A homogeneização entre o material de base e a interface só é obtida mediante a realização de um tratamento térmico posterior, que poderá não ser economicamente viável. Os trabalhos que a seguir se apresentam são disso um exemplo.

Lee *et al.* [80, 81] estudaram a evolução microestrutural da interface resultante do processamento de ligações entre a liga Ti-50Al por brasagem por difusão, utilizando a liga de brasagem Ticuni. As ligações foram efectuadas num forno de infravermelhos entre 1100 e 1200°C, com tempos de estágio compreendidos entre 30 e 60 segundos. Nas interfaces, constituídas por diversas camadas de reacção (sete no total), foram detectados diversos compostos, a saber: γ -TiAl, α_2 -Ti₃Al, TiCu₂ e Ti(Ni,Cu). Nestes estudos, com base na caracterização química e microestrutural das interfaces e nos diagramas de equilíbrio Ti-Ni-Al e Ti-Al, foi proposto um mecanismo para o estabelecimento da ligação. Segundo este mecanismo, as interfaces obtidas à temperatura ambiente resultam da solidificação isotérmica do líquido à temperatura de processamento, seguida de difusão no estado sólido; a difusão de alumínio da liga Ti-50Al para a zona interfacial desempenha o papel preponderante no estabelecimento da ligação. Refira-se ainda que, segundo estes autores [82], este mecanismo também se aplica às ligações da liga Ti-40Al, bem como às ligações da liga Ti-30Al.

No seguimento dos trabalhos anteriormente referidos, Lee e Wu [83] efectuaram ligações entre a liga Ti-48Al-2Cr-2Nb. As ligações foram efectuadas mediante a utilização dos parâmetros de brasagem empregues para a liga Ti-50Al. As interfaces, bem como o mecanismo proposto para a sua formação, são semelhantes aos estabelecidos para a liga Ti-50Al. A principal diferença reside na influência do crómio e do nióbio que, segundo estes investigadores, baixam o ponto de congruência do α_2 -Ti₃Al, atrasando a sua nucleação e o crescimento da camada de reacção constituída por este composto. Neste estudo, foram também efectuados ensaios de resistência ao corte à temperatura ambiente. Verificou-se que as ligações processadas a 1200°C com um tempo de estágio de 42 segundos, apresentavam a melhor resistência ao corte (322 MPa).

Noda *et al.* [60] processaram ligações por brasagem por difusão entre a liga Ti-33,5Al-0,5Cr-1Nb-0,5Si (% ponderal) e o aço inoxidável AISI 4340, utilizando a liga Ticuni. As ligações foram efectuadas num forno de indução a 990°C com um tempo de estágio de 30 segundos. Foram detectadas três fases na interface que, segundo este estudo, correspondem presumivelmente aos compostos Ti(Fe, Al), Ti₃(Fe, Al) e TiC. Os aluminetos foram detectados junto à liga γ -TiAl e o carboneto junto ao aço. A resistência à tracção das ligações foi avaliada à temperatura ambiente e a 500°C, sendo igual a 220 e 250 MPa, respectivamente.

Annaji e Lin [75] utilizaram folhas de alumínio e de titânio para estabelecer ligações entre a liga Ti-48Al-2Cr-2Nb. O processamento das ligações foi efectuado a 1200 e a 1275°C, com tempos de estágio compreendidos entre 15 e 60 segundos num forno de infravermelhos, colocando entre as amostras da liga γ -TiAl uma *sanduíche* constituída por uma folha de titânio entre duas folhas de alumínio. Foram detectados nas interfaces vários aluminetos de titânio, a saber: TiAl₃, γ -TiAl e α_2 -Ti₃Al, sequencialmente da periferia para o centro da interface. Estes investigadores verificaram que a evolução da microestrutura da interface é essencialmente controlada por difusão, sendo o alumínio a espécie atómica com maior influência no processo. De forma a eliminar a porosidade da interface, algumas ligações foram tratadas termicamente a 1200 e a 1300°C durante 2 e 4 horas. O tratamento térmico resultou na quase total eliminação da porosidade e

induziu a formação de uma estrutura lamelar essencialmente composta por α_2 -Ti₃Al. A resistência ao corte à temperatura ambiente das ligações processadas a 1275°C com 45 segundos de estágio, que era aproximadamente igual a 35 MPa, subiu, após tratamento térmico efectuado a 1200°C durante 2 horas, para cerca de 144 MPa.

Chaturverdi *et al.* [76] avaliaram a possibilidade de obter ligações entre a liga Ti-45Al-2Nb-2Mn + 0,8(% volúmica) TiB₂ por brasagem por difusão, mediante a utilização de diversas ligas de brasagem. A liga Ticuni e uma liga (Cu, Ni), constituída por uma solução sólida de Cu e Ni, ambas na forma de folha, e um conjunto formado por uma folha de titânio entre duas folhas de (Cu, Ni), foram seleccionados para o efeito. As ligações foram processadas entre 990 e 1100°C, com tempos de estágio compreendidos entre 5 e 30 minutos. O processamento efectuado com a liga (Cu, Ni), a 990°C com 30 minutos de estágio, não permitiu o estabelecimento de uma ligação sã, devido a não ter ocorrido, segundo este estudo, interdifusão suficiente entre a camada intermédia e a liga γ -TiAl. O processamento efectuado com a liga Ticuni e com a *sanduíche* formada pelas folhas da liga (Cu, Ni) e pela folha de titânio, resultou na formação de interfaces com características semelhantes, constituídas por diversas camadas de reacção, essencialmente compostas por α_2 -Ti₃Al e por partículas de um composto intermetálico Ti-Al-Ni-Cu. A resistência à flexão à temperatura ambiente destas ligações era cerca de 100 MPa, valor substancialmente inferior ao da liga γ -TiAl (680 MPa), provavelmente devido à presença de partículas intermetálicas Ti-Al-Ni-Cu. Um tratamento de homogeneização efectuado a 1020°C com a duração de uma semana possibilitou a dissolução destas partículas, e originou interfaces constituídas por α_2 -Ti₃Al, γ -TiAl e por partículas de Ti (α). As ligações foram novamente tratadas termicamente a 1310°C durante 30 minutos de forma a *eliminar* as partículas de Ti (α), tidas como prejudiciais para o desempenho das ligações a alta temperatura em virtude da sua estrutura não ordenada. As ligações assim obtidas apresentavam 610 MPa de resistência à flexão à temperatura ambiente. Neste estudo também se sugere que a formação das partículas de Ti (α) resulta da elevada concentração em titânio na interface, devido ao elevado teor em titânio da liga brasagem (utilizada com espessuras de 25 e 50 μ m). Estes

investigadores crêem que, de forma a minimizar a formação desta fase na interface, a espessura óptima da liga de brasagem se deve situar entre 5 a 10 μm . Foi avaliada, com sucesso, a possibilidade de processar ligações entre a liga γ -TiAl, revestida por pulverização catódica, tendo o revestimento a composição da liga Ticuni e uma espessura de 5 a 10 μm .

Nas tabelas 13, 14 e 15 encontram-se indicados, respectivamente, os sistemas de materiais utilizados nalguns destes estudos, as condições de processamento que originaram a resistência mecânica máxima das ligações e os valores de resistência mecânica máxima das ligações.

Tabela 13- Sistemas de materiais e tipo de forno utilizados no processamento de ligações por brasagem por difusão, envolvendo ligas γ -TiAl.

Identificação / Referência	Materiais de base	Camada intermédia	Tipo de forno
1 / [83]	Ti-48Al-2Cr-2Nb	Ticuni	Infravermelhos
2 / [60]	Ti-33,5Al-0,5Cr-1Nb-0,5Si ^(a) / AISI 4340	Ticuni	Indução
3 / [75]	Ti-48Al-2Cr-2Nb	Al/Ti/Al	Infravermelhos
4 / [76]	Ti-45Al-2Nb-2Mn + 0,8(%vol) TiB ₂	Ticuni	Resistência eléctrica

^(a) percentagem ponderal.

Tabela 14 - Variáveis de processamento (temperatura (T), tempo (t) e pressão (p)) conducentes à resistência mecânica máxima das ligações.

Identificação / Referência	Processamento das ligações			Tratamento térmico		
	T (°C)	t (s)	p (MPa)	T (°C)	t (s)	p (MPa)
1 / [83]	1200	42	-	-	-	-
2 / [60]	990	30	-	-	-	-
3 / [75]	1275	45	-	1200	7200	-
4 / [76]	990	600	-	1020	604800	-
				1310 ^(a)	1800	-

^(a) Ligações previamente tratadas termicamente a 1020°C, durante 1 semana.

Tabela 15- Resistência mecânica máxima de ligações processadas por brasagem por difusão, envolvendo ligas γ -TiAl.

Identificação/ Referência	Resistência mecânica (MPa)		Tipo de ensaio
	Temperatura ambiente	Alta temperatura	
1 / [83]	322	-	Corte
2 / [60]	220	250 a 500°C	Tracção
3 / [75]	144	-	Corte
4 / [76]	610	-	Flexão

1.4.5. Soldadura

O processamento de ligações envolvendo ligas γ -TiAl por técnicas de soldadura requer um controlo extremamente apertado do processo, de forma a evitar a fissuração. Crê-se que a baixa ductilidade das ligas γ -TiAl, aliada a tensões residuais de origem térmica e à formação de fases frágeis na zona de diluição, devido a elevadas velocidades de arrefecimento, estão na origem do problema [76, 84-86]. A formação de fases frágeis na zona de diluição parece ser o factor preponderante para a ocorrência de fissuração. O pré-aquecimento dos componentes e o uso de baixas velocidades de arrefecimento, de forma a permitir a ocorrência da reacção eutectóide $\alpha \rightarrow \alpha_2 + \gamma$, e consequente, evitar a formação, unicamente, da fase frágil α_2 -Ti₃Al na zona de diluição, solucionam o problema [84-86]. Os estudos que a seguir se menciona são exemplos da aplicabilidade da soldadura por feixe de electrões e da soldadura por laser à ligação das ligas γ -TiAl.

A viabilidade de processar ligações entre a liga Ti-48Al-2Nb-2Mn + 0,8 (% volúmica) TiB₂, por soldadura por feixe de electrões, foi avaliada por Chaturverdi *et al.* [84]. O efeito da velocidade de arrefecimento na evolução da microestrutura da liga, foi estudado mediante uma simulação térmica. Verificou-se que a liga deveria tornar-se extremamente frágil em resultado de elevadas velocidades de

arrefecimento, uma vez que estas provocavam a inibição da reacção eutectóide. De facto, em resultado de elevadas velocidades de arrefecimento, o Ti (α) sofre ordenação da estrutura, transformando-se em α_2 -Ti₃Al em vez de se decompor em α_2 -Ti₃Al e γ -TiAl. Assim, foi concluído que a selecção dos parâmetros de soldadura deveria obrigatoriamente induzir baixas velocidades de arrefecimento na transição entre a zona de diluição e a zona afectada termicamente, de forma a não inibir a decomposição do Ti (α).

Neste estudo [84] foram realizadas ligações a voltagem constante (44 kV), variando a intensidade de corrente entre 13 e 79 mA e a velocidade de avanço entre 2 e 25 mm.s⁻¹. Para uma velocidade de arrefecimento de 3360 °C.min⁻¹, obtida com os parâmetros de processamento 44 kV, 26 mA e 25 mm.s⁻¹, verificou-se que as fissuras na zona soldada se propagavam transversalmente para o material de base. Para uma velocidade de arrefecimento de 1120°C.min⁻¹ (44 kV, 79 mA, 25 mm.s⁻¹), embora tenham sido detectadas fissuras da zona soldada, estas não se propagavam frequentemente para o material de base. Para ambas as condições de processamento, a zona de diluição era constituída por α_2 -Ti₃Al. Uma velocidade de arrefecimento de 800°C.min⁻¹ (44 kV, 79 mA, 4 mm.s⁻¹) induziu a formação, na zona de diluição, de uma mistura de grãos de α_2 -Ti₃Al e de γ -TiAl. Verificou-se que as fissuras tinham origem nos grãos de α_2 e se propagavam para os de γ ; a decomposição do Ti (α) ocorreu parcialmente. Uma velocidade de arrefecimento de 245°C.min⁻¹ (44 kV, 26 mA, 2 mm.s⁻¹), resultou na formação de uma estrutura constituída por grãos monofásicos de γ e por grãos lamelares de α_2 e de γ . Uma estrutura totalmente lamelar foi obtida com uma velocidade de arrefecimento de 50°C.min⁻¹. Estas duas velocidades de arrefecimento mais lentas não induziram o aparecimento de fissuras na zona soldada. Neste estudo também se verificou que o pré-aquecimento dos componentes a ligar permite processar ligações com parâmetros de soldadura que de outro modo originariam a fissuração da zona soldada. Este efeito resulta do pré-aquecimento promover velocidades de arrefecimento mais lentas: um pré aquecimento a 482°C provoca a diminuição da velocidade de arrefecimento de 580 °C.min⁻¹ para 230 C.min⁻¹. Ficou provado que a susceptibilidade de ocorrer fissuração em resultado de elevadas leis de arrefecimento decorre do elevado nível de tensões termicamente induzidas em

conjunção com a promoção da formação de estruturas sem capacidade para acomodar deformações (constituídas exclusivamente ou essencialmente por α_2 -Ti₃Al).

Xu *et al.* [85] efectuaram um estudo semelhante ao de Chaturverdi *et al.* [84], comparando a soldabilidade de duas ligas: Ti-45Al-2Nb-2Mn e Ti-48Al-2Nb-2Mn. Neste estudo, verificou-se que as ligações processadas entre a liga com maior teor em alumínio eram menos susceptíveis ao aparecimento de fissuração. Este comportamento foi previsto mediante a utilização de curvas TAC (Transformação em Arrefecimento Contínuo), uma vez que as curvas da liga Ti-45Al-2Nb-2Mn se encontram deslocadas para a direita, relativamente às da liga Ti-48Al-2Nb-2Mn. Consequentemente, a velocidade de arrefecimento teria que ser menor para que a transformação eutectóide ocorresse.

Uenishi e Kobayashi [86] utilizaram a soldadura laser para efectuar ligações da liga Ti-46Al-2Mo. O processamento foi realizado com um laser de CO₂ com uma potência 2 kW. Mais uma vez foi verificado que a velocidade de arrefecimento condiciona o tipo de microestrutura obtida. Para velocidades de arrefecimento superiores a 3000 °C.min⁻¹, a zona de diluição era constituída unicamente por α_2 -Ti₃Al. Para velocidades de arrefecimento compreendidas entre 80 e 1800°C.min⁻¹, a zona a zona de diluição era constituída por uma mistura de grãos de α_2 -Ti₃Al, de grãos de γ -TiAl e de grãos lamelares. Uma estrutura totalmente lamelar foi obtida para o processamento efectuado com uma velocidade de arrefecimento de 20 °C.min⁻¹. Verificou-se que a dureza da zona de diluição aumentava com o aumento da velocidade de arrefecimento, de 315 HV (igual ao material de base) para 500 HV. As ligações que não apresentavam fissuras, obtidas com velocidade de avanço de 50 mm.s⁻¹ e pré-aquecimento a 400°C (esta é a única informação disponível no artigo), foram sujeitas a ensaios de tracção, tendo a rotura ocorrido no material de base.

2. Procedimento experimental

Neste trabalho foram processadas ligações por brasagem por difusão entre a liga γ -TiAl, Ti-47Al-2Cr-2Nb, mediante a utilização de duas ligas de brasagem distintas: uma à base de titânio e níquel e outra à base de titânio, cobre e níquel. Estas ligas são designadas comercialmente por Tini 67 e Ticuni, respectivamente.

Para ambas as ligas de brasagem, foram também efectuados ensaios abaixo das respectivas temperaturas de solidus. Com estes ensaios pretendeu-se obter informações complementares relativas aos mecanismos responsáveis pelo estabelecimento das ligações.

As ligações processadas com a liga Tini 67 foram posteriormente tratadas termicamente com o intuito de se obter interfaces com composição química e microestrutura semelhantes às da liga γ -TiAl.

A microestrutura e a composição química das interfaces foram analisadas por Microscopia Electrónica de Varrimento (MEV) e por Espectroscopia de Dispersão de Energias (EDS), respectivamente. As ligações foram fracturadas mediante a aplicação de um esforço de corte e as superfícies de fractura analisadas por MEV, EDS e Difracção de Raios-X (DRX). As interfaces foram caracterizadas mecanicamente mediante a realização de ensaios de microdureza.

Na figura 33 encontra-se representado o fluxograma do procedimento experimental.

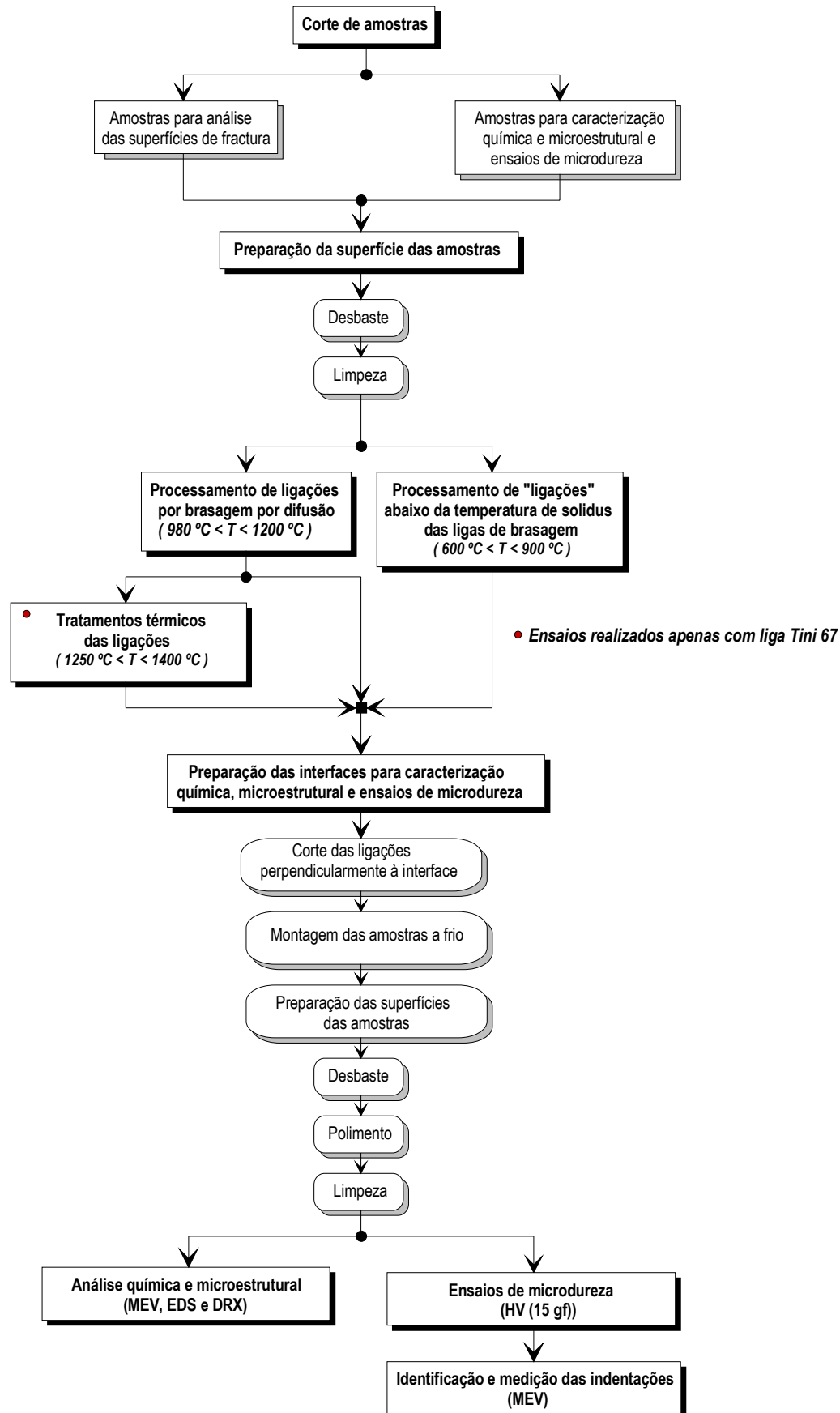


Figura 33 - Fluxograma do procedimento experimental.

2.1. Materiais

A liga baseada no composto intermetálico γ -TiAl, Ti-47Al-2Cr-2Nb (% atómica), foi adquirida à Crucible Research. A liga foi elaborada por pulverometalurgia, a partir de pós elementares obtidos por atomização gasosa e apresenta, maioritariamente, uma microestrutura duplex, consistindo numa mistura de grãos de γ e de grãos lamelares provavelmente compostos por lamelas das fases γ e α_2 .

A liga também apresenta partículas com uma tonalidade mais clara, essencialmente localizadas nas fronteiras de grão dos dois principais constituintes, como se pode observar na figura 34. Apesar da impossibilidade de aferir, com as técnicas de análise utilizadas neste estudo, a verdadeira natureza da fase que as constitui, supõe-se que estas partículas, substancialmente mais ricas em cromo e nióbio, possam corresponder à fase β do titânio na sua forma ordenada (B2). Note-se que o Ti (β) não é estável à temperatura ambiente; no entanto, devido à acção combinada do teor em alumínio e de elementos ditos estabilizadores de β , tais como o cromo e o nióbio, esta fase sofre, no arrefecimento, ordenação da estrutura cristalina ($\beta \rightarrow B2$), sendo retida à temperatura ambiente na sua forma ordenada [32].

Esta possibilidade é suportada pela proximidade entre a composição destas partículas (58,7Ti-32,8Al-6,1Cr-2,4Nb (% atómica)) e a composição da fase B2 (56,0Ti-32,8Al-5,7Cr-2,2Nb-2,3Mo-0,4W-0,6Si (% atómica)) detectada numa liga γ -TiAl de composição semelhante (Ti-46,5Al-2Cr-2Nb-0,8Mo-0,2W-0,2Si (% atómica)) [87] à utilizada neste trabalho. Esta fase não foi detectada por Hu e Botten [88] numa liga Ti-48Al-2Cr-2Nb; no entanto, a liga foi obtida por fundição, e não por pulverometalurgia, como a utilizada neste trabalho.

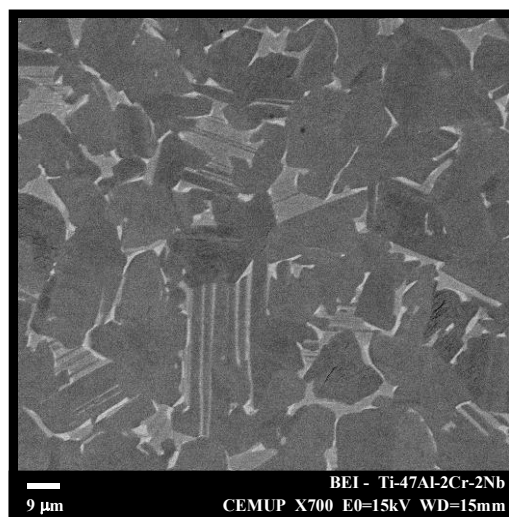


Figura 34 - Microestrutura da liga γ -TiAl.

A liga Tini 67, Ti-33Ni (% ponderal), foi utilizada na forma de folha com cerca de 50 μm de espessura. Trata-se de uma liga obtida por cladding e laminagem, constituída por uma folha de níquel, com cerca de 12 μm de espessura, *ensanduichada* entre duas folhas de titânio com cerca de 19 μm cada (figura 35 a).

A liga Ticuni, Ti-15Cu-15Ni (% ponderal), foi obtida, tal como a liga Tini 67, por cladding e laminagem. A liga tem uma espessura de cerca de 90 μm e consiste numa *sanduiche* de uma folha constituída por uma solução sólida de cobre e níquel, (Cu, Ni), com aproximadamente 16 μm , entre duas folhas de titânio com cerca de 37 μm (figura 35 b). Na tabela 16 indicam-se a composição e as temperaturas de solidus e de liquidus de ambas as ligas.

Tabela 16 – Composição química e temperaturas de liquidus e de solidus das ligas de brasagem.

Liga de brasagem	Composição química	Temperatura (°C)	
		solidus	liquidus
Ticuni	70Ti-15Cu-15Ni (% ponderal) 74,8Ti-12,1Cu-13,1Ni (% atómica)	910	960
Tini-67	67Ti-33Ni (% ponderal) 71,3Ti-28,7Ni (% atómica)	942	980

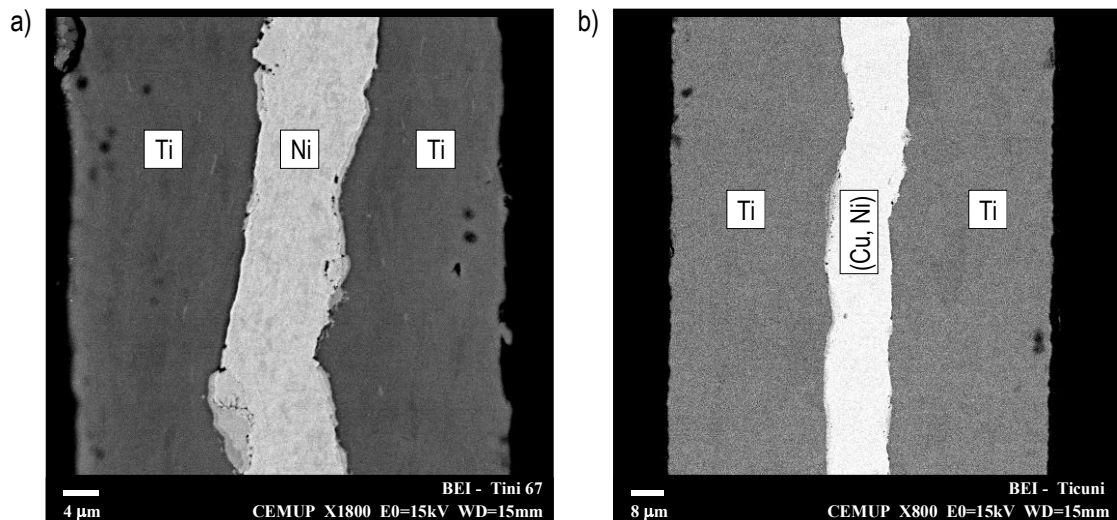


Figura 35 - Microestrutura das ligas de brasagem: a) liga Tini 67; b) liga Ticuni.

2.2. Técnicas Experimentais

2.2.1. Processamento de Ligações por Brasagem por Difusão

Antes de proceder ao processamento de ligações, tanto as amostras da liga γ -TiAl com as das ligas de brasagem foram sujeitas a uma preparação prévia, de forma a obter superfícies adequadas à ligação.

Amostras da liga γ -TiAl, com 10 x 7 x 3 mm, foram obtidas por corte utilizando um disco de corte diamantado de 0,5 mm de espessura e, posteriormente, desbastadas em lixas de carboneto de silício até 1200 mesh.

As folhas das ligas de brasagem foram cortadas em rectângulos com dimensões próximas das amostras da liga γ -TiAl e cuidadosamente desbastadas em lixas de carboneto de silício de 4000 mesh, afim de remover eventuais películas de óxido superficiais.

Imediatamente antes de serem introduzidas no forno, todas as amostras foram desengorduradas por ultra-sons em acetona e secas ao ar.

As amostras destinadas ao processamento de ligações consistiram em conjuntos constituídos por duas amostras da liga γ -TiAl entre as quais se inseriu a liga de brasagem. A este conjunto foi aplicada uma pressão de 50 Pa, mediante a utilização de um peso em titânio, com o intuito de promover, no decorrer do ciclo térmico, um contacto mais íntimo entre as superfícies dos materiais envolvidos no processo de ligação.

As ligações foram processadas num forno eléctrico de câmara horizontal, ao qual se encontram acopladas uma bomba de vazio rotativa e uma bomba turbo-molecular que proporcionam um nível de vazio superior a 10^{-4} mbar durante o ciclo térmico.

A temperatura foi aferida por um termopar de platina-ródio colocado na vizinhança das amostras a ligar. As ligações foram processadas entre 980 e 1200°C, com um tempo de estágio de 10 minutos. As velocidades de aquecimento e de arrefecimento foram fixadas em $3^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ por intermédio de um controlador de temperatura. No entanto, devido à inércia térmica do forno, o arrefecimento realizou-se a uma velocidade inferior, demorando entre 10 a 12 horas para atingir a temperatura ambiente.

Na figura 36 encontram-se esquematizados o ciclo térmico e a montagem das amostras para brasagem.

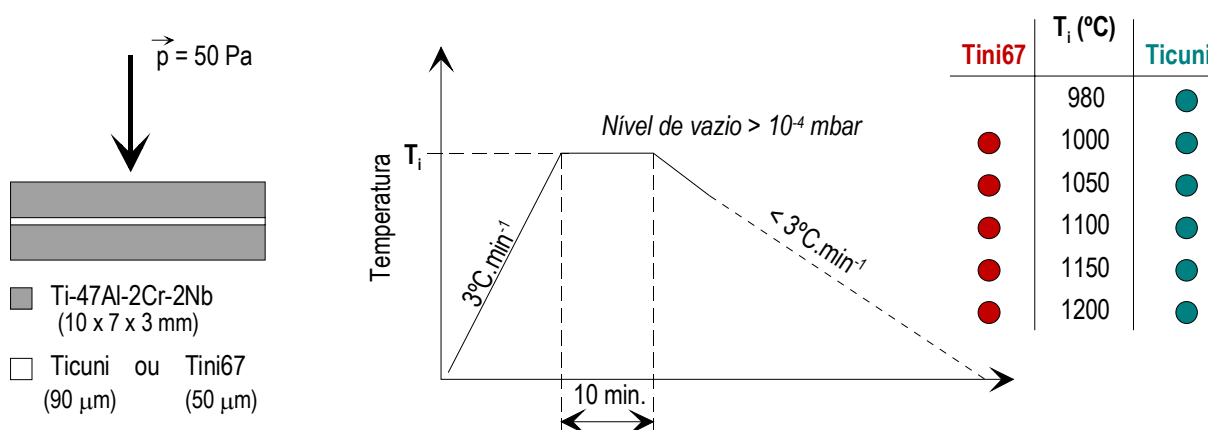


Figura 36 - Esquemas representativos da montagem das amostras e do ciclo térmico de brasagem.

A metodologia adoptada para todos os ensaios realizados abaixo da temperatura de solidus das ligas de brasagem, entre 600 e 900°C, foi análoga à do processamento das ligações. Os ciclos térmicos foram em tudo semelhantes aos utilizados para o processamento das ligações, excepto no que diz respeito ao estágio à temperatura de brasagem que foi suprimido. Refira-se que a 900°C foram também efectuados, para ambas as ligas, ensaios com 15 minutos de estágio à temperatura máxima. Na tabela 17 encontram-se indicados as temperaturas e os tempos de estágio utilizados nos ensaios efectuados.

Tabela 17 - Temperaturas e tempos de estágio dos ensaios efectuados.

Liga de brasagem	Temperatura de processamento (°C)										
	<i>Ensaio efectuado abaixo da temperatura de solidus</i>					<i>Processamento de ligações por brasagem por difusão</i>					
	600	700	750	800	900	980	1000	1050	1100	1150	1200
Tini 67	•		•		•		•	•	•	•	•
Ticuni		•		•	•	•	•	•	•	•	•

Tempo de estágio à temperatura de processamento: • - 0 min.; • - 0 e 15 min.; • - 10 min.

2.2.2. Tratamento térmico das ligações

As ligações processadas a 1050 e 1150°C com a liga Tini 67 foram posteriormente tratadas termicamente. Os tratamentos térmicos foram efectuados sem aplicação de pressão às amostras. As velocidades de aquecimento e de arrefecimento e o nível de vácuo foram iguais aos empregues para o processamento das ligações. Na tabela 18 indicam-se, para ambas as temperaturas de brasagem, as temperaturas e os tempos de estágio dos tratamentos térmicos realizados.

Tabela 18 - Temperatura e tempo de estágio dos tratamentos térmicos efectuados nas ligações processadas com a liga Tini 67.

Temperatura e tempo de estágio (°C, minutos)	
Processamento das ligações	Tratamento térmico
1050, 10	1350, 30
	1400, 30
1150, 10	1250, 240
	1350, 30
	1400, 30

2.2.3. Caracterização química e microestrutural das interfaces

As ligações foram cortadas perpendicularmente à interface com um disco de corte diamantado de 0,5 mm de espessura e montadas a frio em resina epoxi. Na tabela 19 indica-se a metodologia adoptada para a preparação das amostras destinadas à análise por MEV.

Tabela 19 - Metodologia adoptada para a preparação de amostras para análise das interfaces por MEV (dados referentes ao polimento automático de três amostras em simultâneo).

Passo	Abrasivo	Granulometria	Lubrificante	Pano	Força (N)	Tempo (min)
1	Carboneto de silício	600 mesh	H ₂ O	-	30	Até ficar plano
2	Diamante	15 µm	Azul*	DP Pan*	30	13
3	Sílica*,**	0,25 µm	-	OP-Chem*	30	5

*Struers; **OP-S (*Suspensão de sílica coloidal*) (96ml) + H₂O₂ (2ml) + NH₄OH (2ml)

A caracterização microestrutural das interfaces foi efectuada por MEV e a análise química semi-quantitativa por EDS, tendo o feixe de electrões uma energia igual a 15 keV.

A análise por MEV permitiu a avaliação da morfologia (distribuição, forma e tamanho) dos produtos de reacção formados nas interfaces. Por seu turno, a análise por EDS, ainda que não possibilite a identificação dos produtos de reacção, revelou-se uma técnica muito útil para, de uma forma indirecta, identificar a natureza das fases formadas nas interfaces. De facto, esta técnica de análise, utilizada em conjunção com a análise por MEV e os diagramas de equilíbrio, constitui uma ferramenta valiosa para a previsão da natureza das fases formadas nas interfaces, se as condições de processamento forem relativamente próximas das de equilíbrio. Como neste trabalho é possível considerar que estamos nestas condições, já que as velocidades de aquecimento e de arrefecimento utilizadas são muito lentas, conjugou-se a informação fornecida pelos diagramas de equilíbrio com os resultados das análises das interfaces obtidos por MEV e EDS para prever a natureza das fases que constituem as interfaces.

As superfícies de fractura das amostras obtidas após brasagem bem como as das tratadas termicamente foram analisadas por DRX. As análises foram efectuadas mediante a utilização da radiação α do cobalto, com um varrimento compreendido entre 20 e 120° em 2θ e um passo de aquisição de 0,025°. As fases detectadas nas superfícies de fractura foram identificadas recorrendo à análise dos difractogramas em conjunção com as fichas de difracção do International Centre for Diffraction Data (PCPDF Win V. 2.1 (2000)).

2.2.4. Caracterização mecânica das interfaces

A caracterização mecânica dos produtos de reacção formados nas interfaces foi efectuada mediante a realização de ensaios de microdureza. Os ensaios foram efectuados num microdurímetro, equipado com um indentador Vickers. A

intensidade e o tempo de aplicação da carga foram 15 gf e 15 segundos, respectivamente.

Realizaram-se ensaios através de toda a zona interfacial, bem como na liga γ -TiAl. A identificação da(s) camada(s) ou dos produtos de reacção correspondentes a cada indentação foi efectuada por MEV, a partir das imagens obtidas por detecção de electrões retrodifundidos (RT), enquanto que a medição das diagonais das indentações, para determinação do número de dureza, foi efectuada a partir das imagens correspondentes obtidas por detecção de electrões secundários (ES). Foram utilizadas estas imagens porque, sendo o coeficiente de retrodifusão uma função crescente com o número atómico, o contraste da imagem obtida por detecção de RT resulta principalmente de diferenças na composição química. Assim, e embora as imagens obtidas por detecção de RT apresentem algum contraste topográfico, nem sempre é possível visualizar de forma clara as indentações. Estas poderão só ser observáveis nas imagens obtidas por detecção de ES, as quais apresentam um forte contraste topográfico, permitindo a visualização do relevo criado na interface pelas indentações, apesar de se perder parte do contraste devido à diferença de composição química.

A determinação do comprimento das diagonais das indentações foi efectuado recorrendo ao programa de análise de imagem Paqui [89]. Os valores de dureza apresentados representam o valor médio obtido a partir de, no mínimo, quatro indentações.

3. Resultados

De forma a tornar a exposição mais clara, optou-se por dividir este capítulo em duas partes. Na primeira parte, serão apresentados os resultados dos ensaios referentes à liga Tini 67 (sistema γ -TiAl / Tini 67 / γ -TiAl), na segunda, os relativos à liga Ticuni (sistema γ -TiAl / Ticuni / γ -TiAl).

Para cada uma das ligas de brasagem, serão primeiramente apresentados os resultados referentes aos ensaios efectuados abaixo da respectiva temperatura de solidus, seguindo-se os obtidos para o processamento das ligações por brasagem por difusão. Para a liga Tini 67, serão ainda apresentados os resultados relativos aos tratamentos térmicos das ligações. Esta sequência será utilizada na discussão dos resultados. Note-se finalmente que, salvo indicação em contrário, todas as composições químicas serão expressas em percentagem atómica.

3.1. Sistema γ -TiAl / Tini 67 / γ -TiAl

3.1.1. Evolução da microestrutura da liga de brasagem em função da temperatura

Como anteriormente referido, a liga de brasagem Tini 67 é constituída por uma folha de níquel *ensanduichada* entre duas folhas de titânio. A figura 37 mostra a evolução da microestrutura da liga em função da temperatura. Na figura 38 encontra-se esquematizada, para cada uma das temperaturas ensaiadas, a microestrutura resultante à temperatura ambiente, indicando-se também as composições e as espessuras das diferentes camadas de reacção formadas.

A análise das microestruturas mostra que não ocorre ligação entre a liga de brasagem e a liga γ -TiAl, para qualquer dos ensaios realizados com tempo de estágio nulo. Contrariamente, após o ensaio efectuado a 900°C com 15 minutos de estágio, verificou-se que a liga de brasagem se encontrava ligada, nalguns pontos,

à liga γ -TiAl. No entanto, a ligação é muito fraca pois estas amostras separavam-se facilmente, caso não fossem manuseadas cuidadosamente.

As análises efectuadas por EDS permitiram verificar que não foram incorporados na liga de brasagem, após qualquer dos ensaios efectuados sem tempo de estágio, elementos provenientes da liga γ -TiAl em teores significativos, já que não foi detectada a presença de alumínio, crómio ou nióbio.

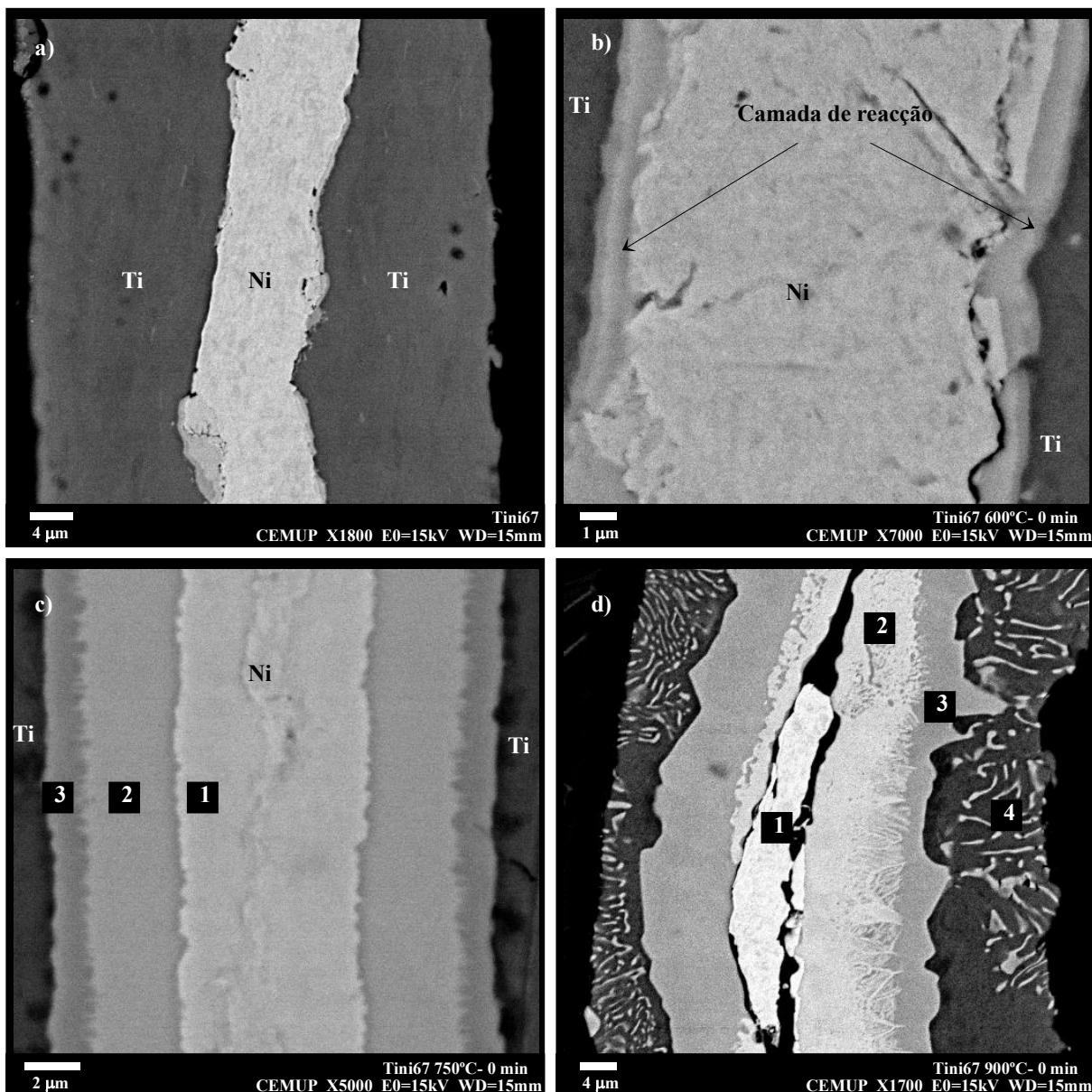


Figura 37 - Evolução da microestrutura da liga de brasagem em função da temperatura de processamento: a) inicial; b) 600°C; c) 750°C; d) 900°C. As camadas de reacção formadas são identificadas de **1** a **4**.

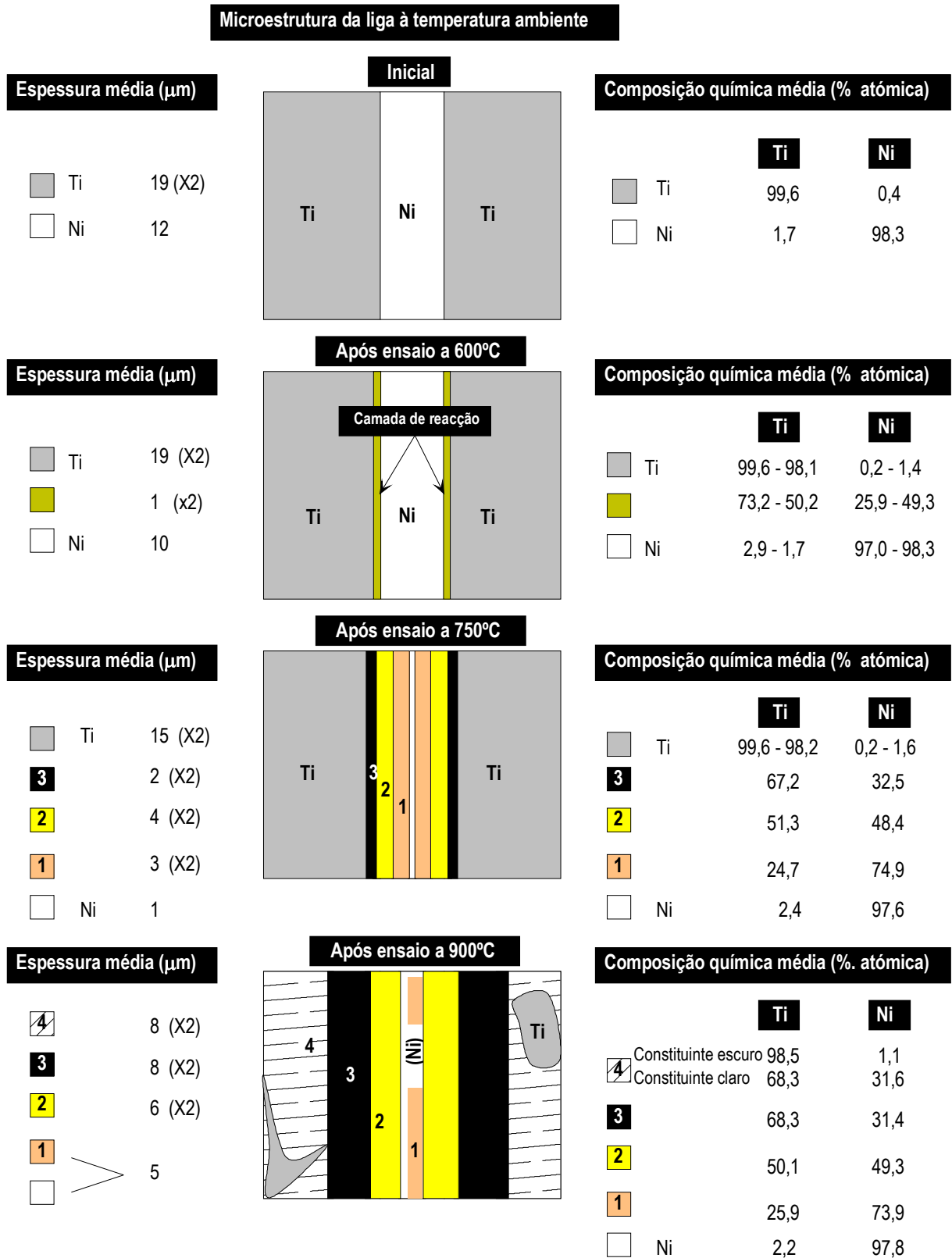


Figura 38 - Representação esquemática da microestrutura da liga à temperatura ambiente, onde se indica, para todas as temperaturas ensaiadas, as espessuras e a composição química das diferentes camadas de reacção.

Após o ensaio efectuado a 600°C não são detectáveis alterações significativas na composição e na microestrutura da liga. Observa-se, no entanto, a presença de uma fina camada de reacção, com cerca de 1 μ m de espessura, localizada entre as *folhas* de titânio e a *folha* de níquel. As análises efectuadas nesta camada apontam para a existência de um gradiente de concentração: o teor em titânio decresce de 73,2 % na interface adjacente à folha de titânio, para 50,2 % na região adjacente à folha de níquel. Refira-se que dada a reduzida espessura desta camada, as análises efectuadas englobam também parte das zonas circundantes em resultado do volume de interacção associado à técnica de análise utilizada. Parece ser de admitir a existência deste gradiente, dado tratar-se de uma consequência lógica da interdifusão de titânio e níquel. Foram também detectados gradientes de concentração, tanto na *folha* de níquel como nas *folhas* de titânio. Na *folha* de níquel, o teor em titânio decresce da periferia para o centro de 2,9 para 1,7 %; nas *folhas* de titânio detectou-se níquel até uma distância de cerca de 6 μ m da camada de reacção, sendo o teor deste elemento aproximadamente igual a 1,4 % junto da camada.

Contrariamente ao ensaio realizado a 600°C, o ensaio a 750°C provocou alterações significativas tanto na composição química como na microestrutura da liga de brasagem. Detecta-se a formação de três camadas de reacção distintas, aparentemente homogéneas, localizadas entre as *folhas* de titânio e a de níquel. Estas camadas encontram-se identificadas nas figuras 37 e 38 como **1**, **2** e **3**. Comparando a razão entre as fracções atómicas de níquel e titânio (Ni:Ti) em cada camada, verifica-se que esta decresce desde a camada central até à mais periférica (da camada **1** para a camada **3**).

Da análise da microestrutura da liga após o ensaio efectuado a 900°C observam-se alterações ainda mais significativas, sendo de salientar:

- A formação de uma *nova* camada de reacção (camada **4**), com estrutura lamelar, situada na periferia da liga;

- A descontinuidade das *folhas* de níquel e de titânio que após este ensaio foram quase totalmente *substituídas* pela camada com estrutura lamelar e por uma camada em que a razão Ni:Ti é aproximadamente igual a 3, respectivamente;
- O aparecimento no centro da liga de zonas com porosidade, fissuras e falta de material.

Após o ensaio efectuado a 900°C com tempo de estágio nulo, a razão Ni:Ti em cada camada decresce desde a camada central até à mais periférica, tal como foi verificado para o ensaio efectuado a 750°C. Comparando os ensaios efectuados a 750 e a 900°C, verifica-se que a espessura das camadas de reacção **1**, **2** e **3** (camadas que apresentam composição química semelhante às duas temperaturas) tende a aumentar com o aumento da temperatura.

O estágio de 15 minutos a 900°C promove, nalguns pontos, a formação de uma camada de reacção com a liga γ -TiAl (figura 39). Esta camada, com cerca de 3 μm de espessura, apresenta a seguinte composição: 77,3Ti-21,5Al-0,3Ni-0,2Cr-0,7Nb. Nas restantes zonas, a microestrutura e a composição das diferentes camadas de reacção são em tudo semelhantes às que resultam do ensaio efectuado a 900°C com tempo de estágio nulo.

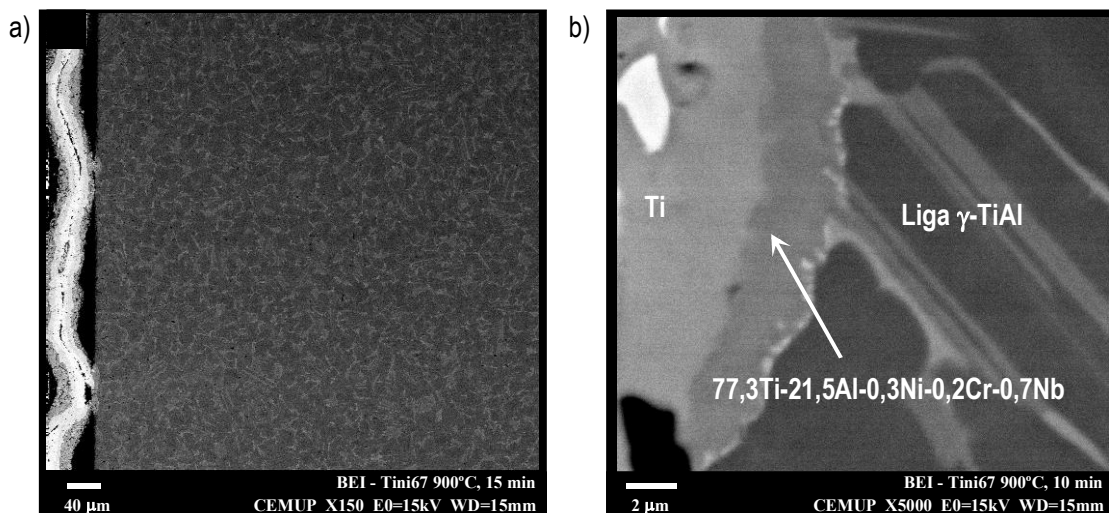


Figura 39 - Micrografia exemplificativa da interacção entre a liga de brasagem e a liga γ -TiAl em resultado do ensaio efectuado a 900°C com 15 minutos de estágio: a) aspecto global; b) pormenor de uma zona onde se formou a camada de reacção.

Excepção feita para o ensaio efectuado a 900°C, a reduzida espessura das camadas de reacção impossibilita a determinação dos seus valores de dureza individualmente, uma vez que as indentações abrangem simultaneamente várias camadas. Na figura 40 indica-se a dureza das camadas de reacção formadas após o ensaio a 900°C, bem como a evolução da dureza das *folhas* de titânio e de níquel em função da temperatura.

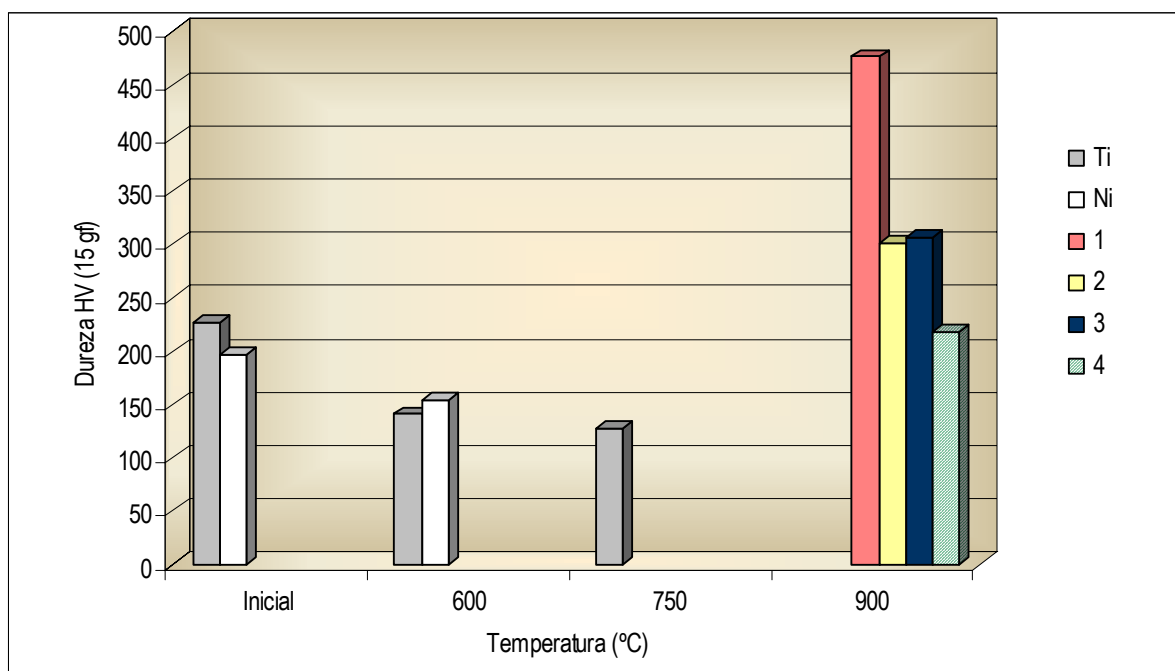


Figura 40 - Dureza de algumas das camadas de reacção formadas na liga Tini 67 após o ensaio a 900°C com tempo de estágio nulo, e evolução da dureza das folhas de titânio e de níquel em função da temperatura de ensaio.

A dureza da folha de titânio, cujo valor inicial é de 227 ± 17 HV, decresce com o aumento da temperatura de ensaio, sendo igual a 141 ± 23 HV e a 127 ± 7 HV após os ensaios efectuados a 600 e 750°C, respectivamente. A dureza da folha de níquel diminui após o ensaio a 600°C, de 182 ± 5 HV (valor inicial) para 155 ± 5 HV. A camada **1** é aquela que apresenta o valor de dureza mais elevado (477 ± 58 HV) enquanto que a camada **4** apresenta o mais baixo (218 ± 31 HV). As camadas **2** e **3** possuem dureza semelhante, 307 ± 28 HV e 301 ± 38 HV, respectivamente.

3.1.2. Processamento das ligações por brasagem por difusão

Os ensaios realizados abaixo da temperatura de solidus da liga de brasagem permitiram verificar que esta sofre uma série de transformações antes de chegar ao estado líquido, sem que haja uma interacção marcada com o material de base. De facto, excepção feita ao ensaio efectuado a 900°C com 15 minutos de estágio, não foram detectados na liga de brasagem elementos provenientes da liga γ -TiAl (Al, Cr e Nb) em teores significativos. Em contraste, o processamento das ligações por brasagem por difusão, efectuado acima da temperatura de liquidus da liga de brasagem, resulta na formação de interfaces extremamente ricas em alumínio e relativamente sãs, como será em seguida descrito.

Nas ligações por brasagem por difusão, independentemente das condições de processamento, verificou-se a formação de interfaces constituídas por duas camadas de reacção distintas que, de forma a tornar a exposição mais clara, serão designadas pelas letras **A** e **B**. A camada **A** corresponde às zonas da interface adjacentes à liga γ -TiAl, enquanto que a camada **B** corresponde à zona central da interface. Refira-se que as ligações processadas a 1000°C, apenas 20°C acima da temperatura de liquidus da liga de brasagem, apresentam junto às extremidades das amostras da liga γ -TiAl, interfaces com porosidade e/ou com falta de material, contrariamente ao verificado nas zonas centrais. Para as restantes condições de processamento as interfaces apresentam-se praticamente livres de porosidade em toda a sua extensão. As microestruturas das interfaces, para as diferentes condições de processamento, são apresentadas na figura 41. Nesta figura são também indicadas as espessuras das camadas de reacção bem como a espessura total da interface.

Os resultados obtidos mostram que a espessura total da interface cresce com o aumento da temperatura de processamento. No entanto, o aumento da espessura da interface não apresenta nenhuma tendência clara, já que é muito reduzido para temperaturas de processamento compreendidas entre 1050 e 1150°C. De facto, a espessura apenas aumenta cerca de 10 % quando a temperatura de brasagem

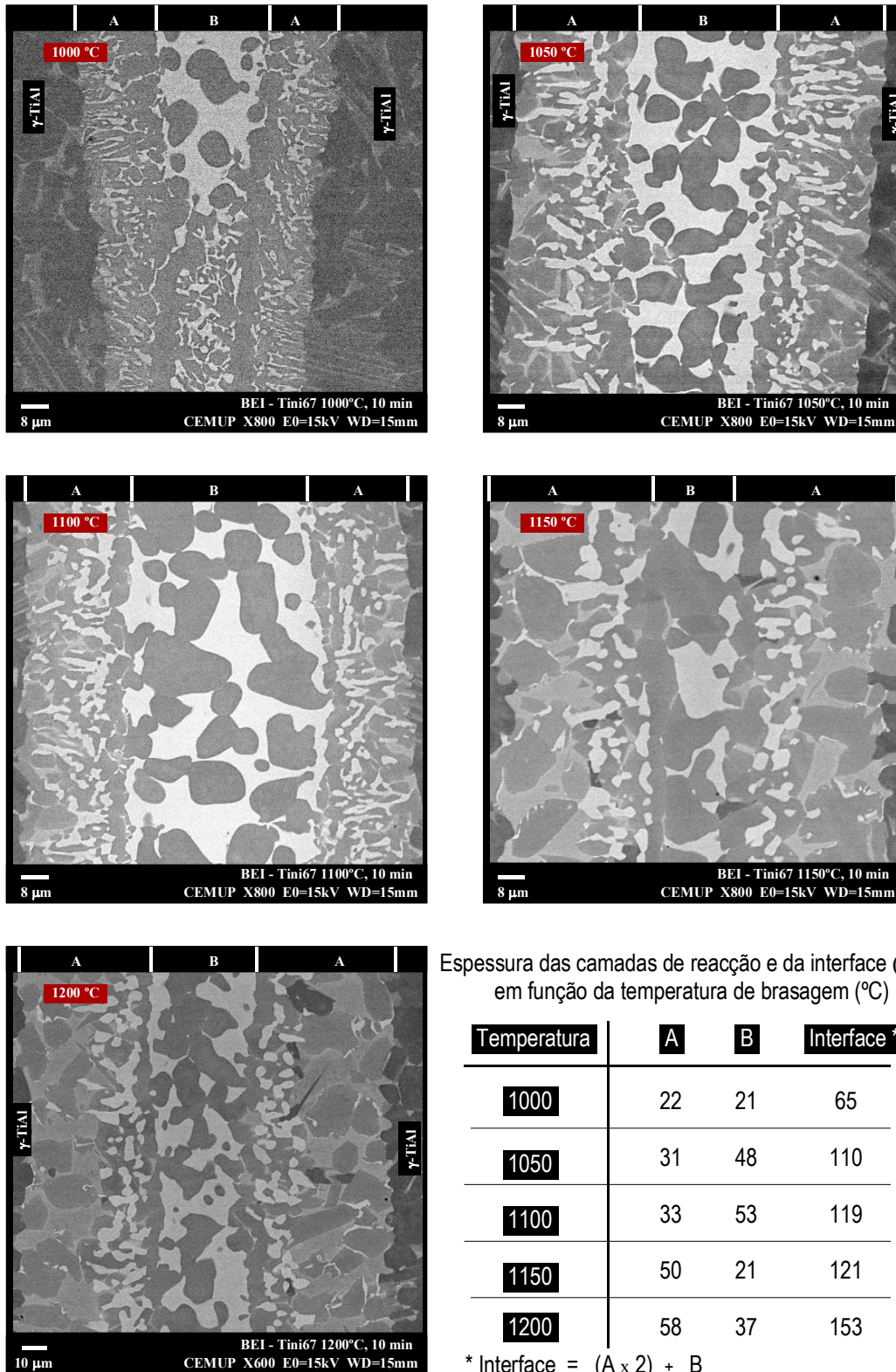


Figura 41 - Microestrutura da interface resultante do processamento de ligações com a liga Tini 67. Indicam-se também, para todas as temperaturas de processamento estudadas, as espessuras médias das diferentes camadas de reacção e da interface.

aumenta de 1050 para 1150°C, enquanto que com o aumento da temperatura de 1000 para 1050°C e de 1150 para 1200°C, a espessura aumenta cerca de 70 e 27 %, respectivamente. Refira-se também que, para todas as temperaturas de processamento estudadas, o somatório das espessuras das camadas A representa mais de 50 % da espessura total da interface.

Após o processamento das ligações não foram detectadas alterações significativas na composição da liga γ -TiAl, verificando-se apenas uma ligeira incorporação de níquel junto à interface. O teor deste elemento dissolvido nos grãos da fase γ -TiAl bem como no constituinte lamelar ($\alpha_2 + \gamma$) não ultrapassa 0,6%. A microestrutura da liga γ -TiAl também se manteve inalterada para todas as temperaturas de brasagem.

Independentemente da temperatura de processamento, o constituinte claro detectado nas interfaces é essencialmente composto por titânio, alumínio e níquel e o escuro por titânio e alumínio. Uma vez que o constituinte escuro apresenta várias tonalidades, fazendo pressupor composições distintas, optou-se por *classificá-lo* segundo 3 tipos: E₁, E₂ e E₃. Nesta designação, o índice de E indica a tonalidade do constituinte escuro, sendo E₁ a mais clara e E₃ a mais escura; o constituinte escuro do tipo E₃ só é detectado quando o processamento é efectuado a 1150 e a 1200°C. A figura 42 mostra uma microestrutura em que é detectada a presença dos três tipos de constituinte escuro. Na tabela 20, indica-se, em função da temperatura de processamento, a composição química dos diferentes constituintes.

Da análise da tabela 20, ressalta que todos os constituintes escuros são essencialmente constituídos por titânio e alumínio; o somatório dos teores destes elementos é superior a 90 % no constituinte E₁ e superior a 96,5 % nos constituintes E₂ e E₃. O constituinte claro é essencialmente constituído por titânio, alumínio e níquel, sendo o somatório dos teores destes elementos sempre superior a 95 %. Verifica-se também que, com o aumento da temperatura de processamento, a diferença de composição química entre constituintes do mesmo tipo, detectados simultaneamente na camada A e na camada B, se vai atenuando. De facto, para as ligações processadas acima de 1150°C inclusive, a composição do constituinte claro

na camada **A** é praticamente igual à do detectado na camada **B**; o mesmo se verifica para o constituinte escuro comum às duas camadas (do tipo E_2).

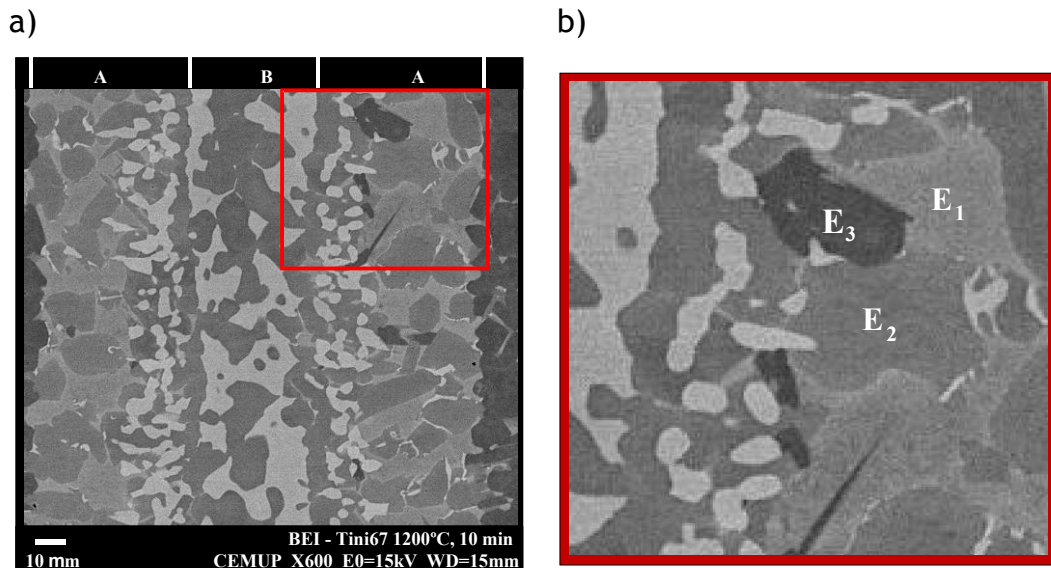


Figura 42 - Interface resultante do processamento a 1150°C, onde se indica os três tipos de constituinte escuro detectados na interface; a) totalidade da interface; b) pormenor da camada **A**.

A camada **A** é constituída por uma mistura do constituinte claro e dos constituintes escuros E_1 e E_2 . A transição para a camada **B** é feita por uma fina e quase contínua *bainha*, cuja espessura varia entre cerca de 1 a 4 μm , essencialmente composta pelo constituinte E_2 . Sempre que o processamento das ligações é efectuado entre 1000 e 1100°C, a camada **A** apresenta uma morfologia colunar junto à liga γ -TiAl. Esta morfologia desaparece para as ligações efectuadas a 1150 e 1200°C. Nestes casos, junto à liga γ -TiAl, a camada **A** passa a ser essencialmente constituída por uma mistura dos constituintes E_1 e E_2 , que, comparativamente aos observados às temperaturas de brasagem mais baixas, coalesceram significativamente. Nas fronteiras dos constituintes escuros, encontram-se pequenas partículas do constituinte claro. A maioria deste constituinte, que é o mais rico em níquel dos detectados nas interfaces, parece ter sido segregado para junto da *bainha* que separa as camadas **A** e **B**. Refira-se finalmente que, quando o processamento das ligações é efectuado a 1150 ou a 1200°C, começa-se a detectar o outro tipo de constituinte escuro (E_3) que se apresenta aleatoriamente distribuído pela camada **A**.

Tabela 20 - Composição química média dos diferentes constituintes detectados na interface em função da temperatura de brasagem.

Temperatura (°C)	Camada / constituente		Ti	Al	Ni	Cr	Nb
1000	A	E ₁	57,9	32,2	1,7	5,1	3,1
		E ₂	65,7	31,9	0,6	0,9	0,9
		Claro	40,4	36,1	20,9	2,3	0,3
	B	E ₂	73,9	24,4	0,6	0,3	0,8
		Claro	41,5	26,5	29,9	1,7	0,4
1050	A	E ₁	59,8	30,9	2,0	4,5	2,8
		E ₂	66,0	31,4	0,3	0,7	1,6
		Claro	38,4	36,2	21,9	2,4	1,1
	B	E ₂	72,8	25,3	0,4	0,3	1,2
		Claro	42,7	29,7	25,6	1,5	0,5
1100	A	E ₁	59,2	31,2	1,2	5,3	3,1
		E ₂	63,8	32,9	0,6	1,1	1,6
		Claro	37,2	37,3	21,4	2,9	1,2
	B	E ₂	73,1	24,6	0,7	0,4	1,2
		Claro	40,5	34,2	23,6	1,3	0,4
1150	A	E ₁	60,4	32,4	1,6	3,5	2,1
		E ₂	62,3	34,7	0,5	0,9	1,6
		E ₃	53,6	43,2	0,7	0,9	1,6
		Claro	36,5	40,1	19,7	2,4	1,3
	B	E ₂	62,2	35,3	0,4	0,8	1,3
		Claro	36,9	41,0	19,6	1,8	0,7
1200	A	E ₁	60,5	32,2	1,3	3,7	2,3
		E ₂	62,3	34,8	0,4	1,0	1,5
		E ₃	53,4	43,5	0,8	0,9	1,4
		Claro	36,5	39,9	19,6	2,6	1,4
	B	E ₂	61,9	35,3	0,4	0,9	1,5
		Claro	36,7	40,7	19,9	1,9	0,8

A camada **B** corresponde à zona central da interface e consiste numa mistura do constituinte claro e do constituinte do tipo E₂. O constituinte E₂ apresenta um tamanho grosseiro e frequentemente uma morfologia quase globular; este constituinte tende a coalescer com o aumento da temperatura de processamento. O constituinte claro parece funcionar como matriz; este efeito é mais nítido quando o processamento é efectuado a 1050 ou a 1100°C.

Para avaliar a distribuição dos diferentes elementos químicos através da interface foram efectuadas análises por EDS, recorrendo a *janelas* posicionadas sequencialmente através da interface, como se encontra indicado na figura 43 a). Dado que todas as interfaces obtidas apresentam perfis de composição química com evoluções semelhantes, na figura 43 b) mostra-se, a título de exemplo, os resultados obtidos para a interface resultante do processamento efectuado a 1100°C.

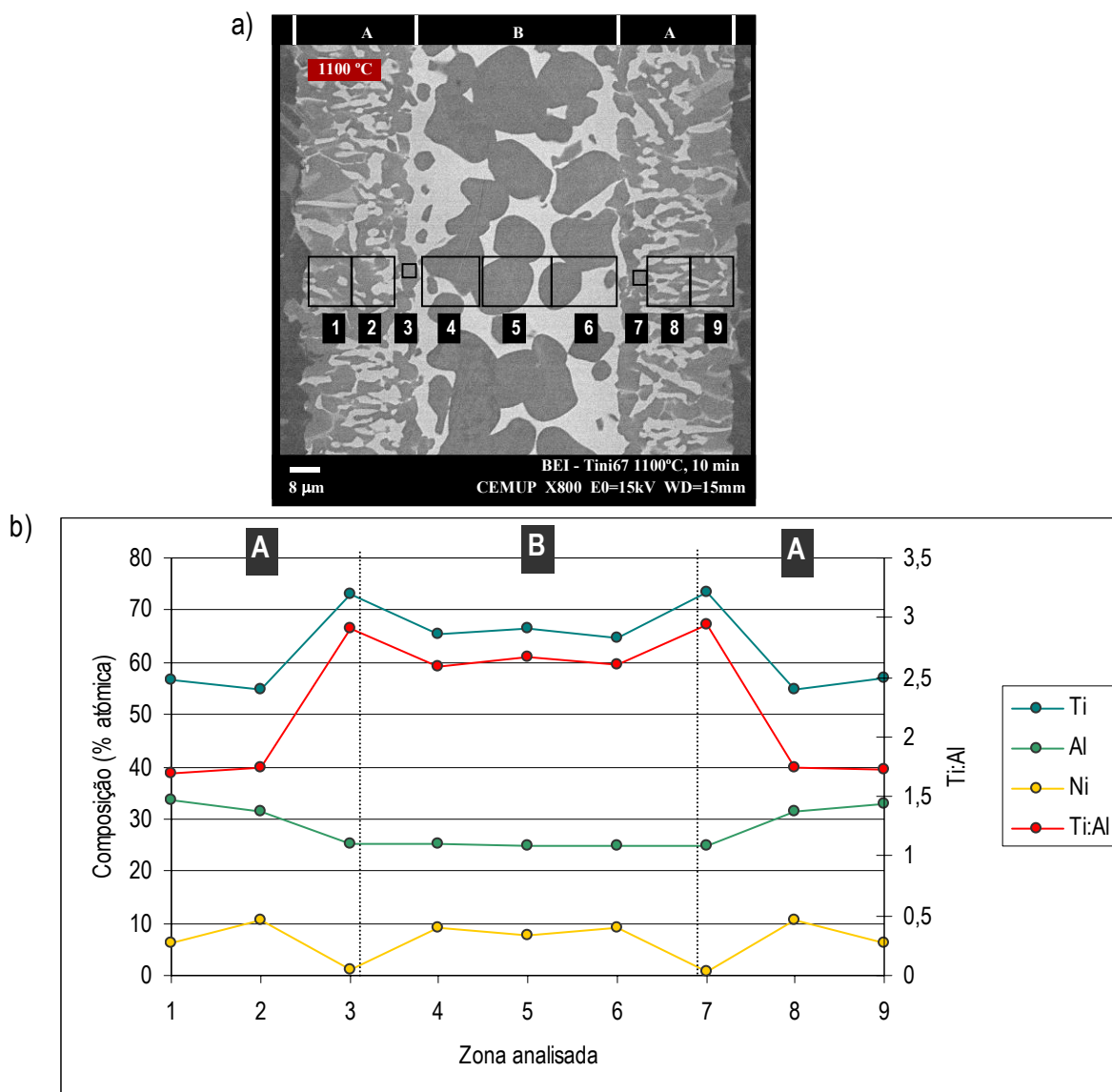


Figura 43 - Distribuição dos elementos químicos através da interface. a) Imagem da interface onde se encontram indicadas as zonas analisadas para a determinação do perfil de composição; b) Perfil de composição do Ti, Al e Ni onde se indica também o valor da razão Ti:Al de cada zona analisada.

Note-se que, atendendo à heterogeneidade das interfaces, os perfis de composição obtidos só podem ser vistos como indicadores da tendência de distribuição dos diferentes elementos através da interface. Para os diferentes elementos analisados, as linhas que ligam os pontos correspondentes aos seus teores em cada *janela*, só se destinam a facilitar a leitura do gráfico e a realçar a tendência de distribuição; as linhas não reflectem a evolução absoluta das concentrações destes elementos através da interface.

Da análise dos perfis verifica-se que o teor em alumínio tende a decrescer, na camada A, no sentido da periferia para o centro da interface, passando de 33 para 25%, mantendo-se sensivelmente constante na camada B. O teor em titânio tende a aumentar, na camada A, no sentido da periferia para o centro da interface, embora inicialmente decresça ligeiramente. Na camada A o teor deste elemento varia entre cerca de 57 e 73%, atingindo o valor máximo precisamente na zona correspondente à bainha que separa a camada A da camada B. Na camada B, o teor deste elemento mantém-se praticamente constante, tal como o do alumínio, e sensivelmente igual a 66 %. Na zona correspondente à bainha que separa a camada A da camada B, o valor do quociente entre as fracções atómicas do titânio e do alumínio, cuja evolução é semelhante à do perfil do titânio, atinge o valor máximo (2,9). O níquel encontra-se essencialmente concentrado na zona correspondente à camada B. O teor deste elemento é próximo de zero na zona correspondente à bainha que separa a camada A da camada B.

3.1.3. Caracterização mecânica das ligações obtidas após brasagem

Na figura 44 mostram-se séries de indentações efectuadas nas interfaces resultantes do processamento a 1000 e a 1150°C. Como se pode observar na figura 44, as indentações na camada A englobam sistematicamente os constituintes escuros e o constituinte claro. Contrariamente, a maioria das indentações efectuadas na camada B correspondem individualmente ao constituinte claro ou ao escuro. Assim, para a camada B, apresenta-se o valor de dureza de cada um dos seus constituintes, enquanto que para a camada A é apresentado o valor global de dureza da camada. Refira-se ainda que as interfaces resultantes do processamento

a 1000 e a 1050°C apresentam valores de dureza semelhantes, o mesmo acontecendo com as processadas a 1150 e a 1200°C. Desta forma, 1000 e 1050°C serão tratadas como a mesma condição de processamento, e o mesmo acontecerá para as ligações processadas a 1150 e a 1200°C. Na tabela 21, apresentam-se, em função da temperatura de brasagem, os valores de dureza da camada **A**, bem como os dos constituintes claro e escuro (E_2) da camada **B**.

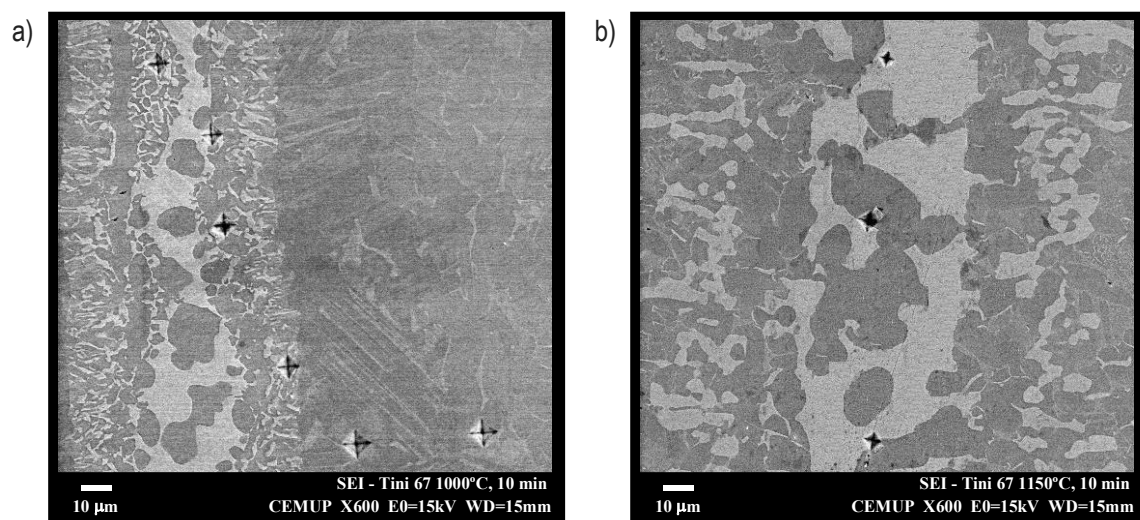


Figura 44 - Série de indentações realizadas na interface resultante do processamento à temperatura de: a) 1000°C; b) 1150°C.

Tabela 21 - Dureza (HV (15gf)) da camada **A** e dos constituintes da camada **B**, em função da temperatura de processamento.

Camada / Constituinte	Temperatura de processamento (°C)		
	1000	1050 e 1100	1150 e 1200
<i>A</i>	466 (36)	430 (33)	479 (45)
<i>B / Escuro (E_2)</i>	468 (69)	567 (34)	570 (38)
B / Claro	632 (44)	594 (39)	844 (20)

Desvio-padrão entre parênteses

A temperatura de processamento não altera a dureza da liga γ -TiAl (272 ± 29 HV), que é substancialmente mais macia que qualquer das camadas de reacção / constituintes detectados nas interfaces. Na camada **A**, a dureza está

compreendida entre 430 HV (1050/1100°C) e 478 HV (1150/1200°C). Na camada **B**, a dureza do constituinte escuro (E_2) varia entre 468 (1000°C) e cerca de 570 HV para as restantes condições de processamento. O valor máximo de dureza do constituinte claro, 844 HV, corresponde às ligações efectuadas a 1150/1200°C, e o mínimo, 594 HV, às efectuadas a 1050/1100°C. No entanto, independentemente da temperatura de processamento, este mínimo é superior quer ao valor de dureza da camada **A** quer ao do constituinte escuro da camada **B**.

As ligações obtidas após brasagem foram sujeitas a um esforço de corte até à fractura. Na figura 45 apresenta-se um exemplo dos resultados obtidos para as ligações processadas a 1150°C. Como se pode observar na figura, as ligações fracturam pela zona da interface, através da camada **B**. Esta camada, onde se localiza a maioria do constituinte mais duro detectado na interface (constituinte claro), parece funcionar como local preferencial para a nucleação e propagação de fissuras. De facto, a esmagadora maioria das fissuras é detectada nesta camada, e parece ter progredido através dos dois constituintes, aparentemente sem nenhum caminho preferencial de propagação. A camada **A** parece funcionar como barreira à propagação de fissuras: para além de raramente se observarem fissuras nesta camada, estas parecem ser *deflectidas* de volta para a camada **B** quando se aproximam da camada **A**.

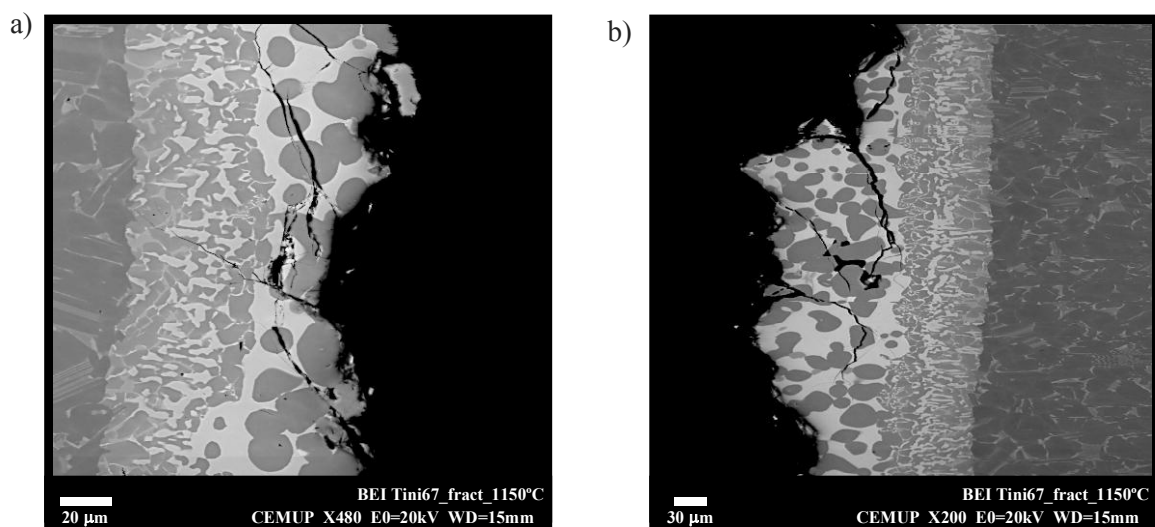


Figura 45 - Cortes perpendiculares à superfície de fractura de ligações processadas a 1150°C, onde se podem observar várias fissuras localizadas na camada **B**.

As superfícies de fractura foram analisadas por XRD de forma a identificar os constituintes, ou pelo menos alguns dos constituintes, formados nas interfaces. A título de exemplo apresentam-se na figura 46 os difractogramas correspondentes às superfícies de fractura das ligações processadas a 1100 e a 1150°C. Em ambos os difractogramas as únicas fases identificadas correspondem aos compostos α_2 -Ti₃Al e λ -Ti0.35Ni0.35Al0.30; o composto γ -TiAl não é identificado nas superfícies de fractura.

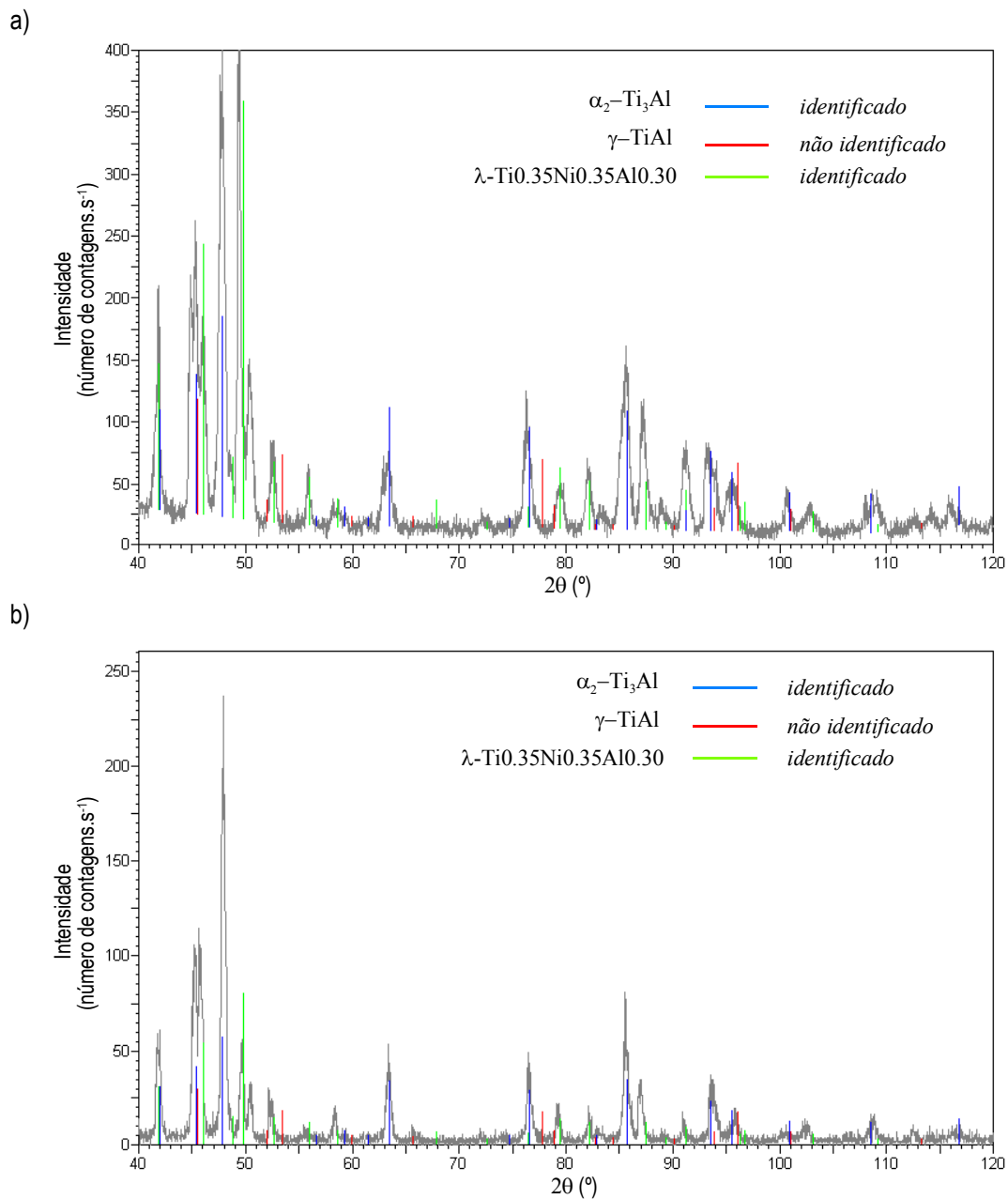


Figura 46- Difractogramas das superfícies de fractura: a) ligação processada a 1100°C;
b) ligação processada a 1150°C.

3.1.4. Tratamento térmico das ligações

As ligações processadas a 1050 e a 1150°C foram tratadas termicamente a 1350 e a 1400°C durante 30 minutos. Efectuou-se também um tratamento térmico a 1250°C durante 240 minutos nas ligações processadas a 1150°C.

Nas figuras 47 a 49 apresentam-se as microestruturas das interfaces de ligações tratadas termicamente. Em virtude da dificuldade, para alguns dos tratamentos térmicos efectuados, em determinar com exactidão, somente pela observação da microestrutura, a transição entre a interface e a liga γ -TiAl, considerou-se que a interface se estende até ao local em o níquel deixa de ser detectado nas análise por EDS.

Os constituintes detectados nas interfaces são os mesmos para qualquer dos tratamentos térmicos realizados. Estes constituintes serão designados por **1**, **2**, **3**, **4** e **5**, e encontram-se indicados, a título de exemplo, nas figuras 47 b), 48 b) e 49 b).

Nas tabelas 22 e 23 indicam-se a espessura das interfaces e a composição dos constituintes detectados após tratamento térmico, respectivamente. Na figura 50 encontra-se graficamente representada a composição química típica dos cinco constituintes. Alguns dados adicionais relativos à composição química destes constituintes são salientados na figura 51. Finalmente nas figuras 52 a 54 indica-se, para as três temperaturas de tratamento térmico, os perfis de distribuição do titânio, alumínio e níquel através da interface.

Os ensaios efectuados permitem verificar que o tratamento térmico se sobrepõe à temperatura de brasagem, ou seja, ligações processadas a temperaturas diferentes (1050 e 1150°C) e sujeitas posteriormente ao mesmo tratamento térmico, apresentam interfaces com características microestruturais e composição química semelhantes.

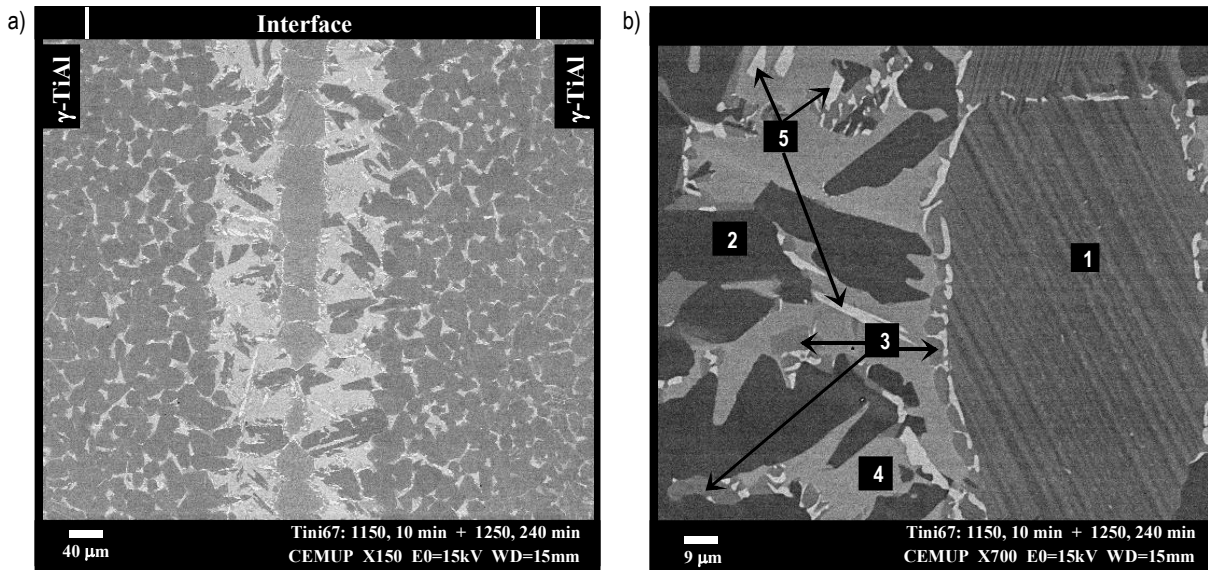


Figura 47 - Interface das ligações processadas a 1150°C e tratadas termicamente a 1250°C com um tempo de estágio de 240 minutos: a) aspecto global; b) pormenor de a), onde se indicam os diversos constituintes detectados.

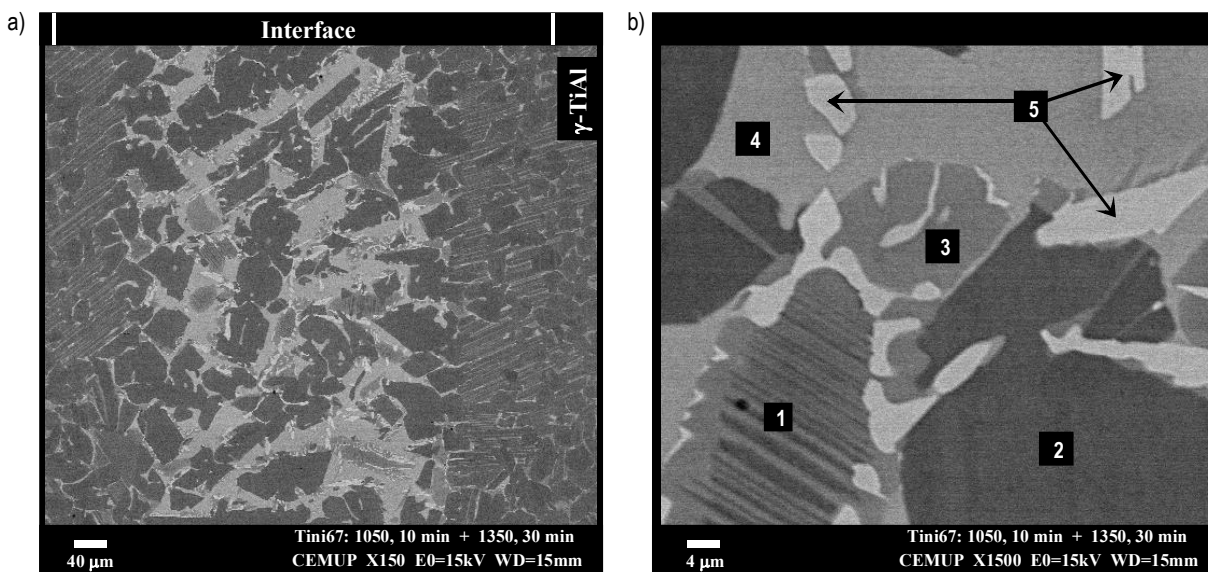


Figura 48 - Interface das ligações processadas a 1050°C e tratadas termicamente a 1350°C com um tempo de estágio de 10 minutos: a) aspecto global; b) pormenor de a), onde se indicam os diversos constituintes detectados.

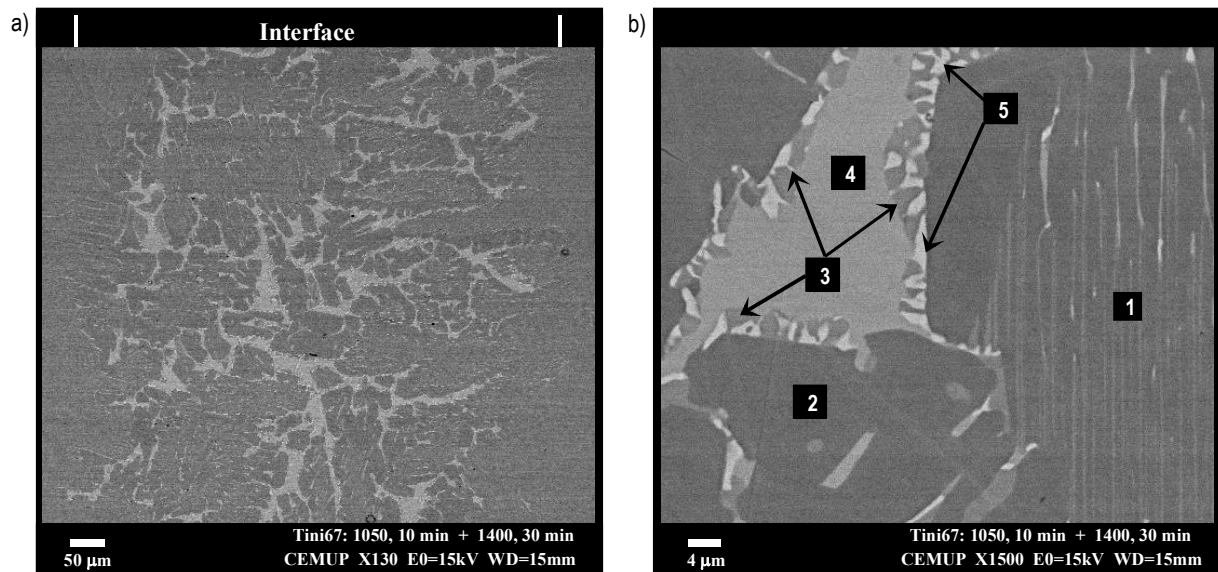


Figura 49 - Interface das ligações processadas a 1050°C e tratadas termicamente a 1400°C com um tempo de estágio de 10 minutos: a) aspecto global; b) pormenor de a), onde se indicam os diversos constituintes detectados.

Todos os tratamentos térmicos realizados provocaram alterações significativas nas interfaces, a saber:

- A microestrutura das interfaces é mais homogénea, não sendo possível distinguir as duas camadas de reacção (A e B) características das interfaces após brasagem;
- A espessura das interfaces aumenta significativamente em resultado dos tratamentos térmicos efectuados;
- O aumento da extensão da interface com o aumento da temperatura do tratamento térmico; a espessura situa-se entre cerca de 545 e 660 µm para os tratamentos efectuados a 1250 e 1400°C, respectivamente;
- A alteração da microestrutura na totalidade da liga γ -TiAl, em resultado dos tratamentos térmicos realizados a 1400°C;
- A formação de um constituinte lamelar (constituinte 1), localizado essencialmente no centro da interface para as ligações tratadas a 1250°C durante 240 minutos, ou por toda a interface para os restantes tratamentos térmicos;
- A dissolução da maioria do constituinte claro, rico em níquel, detectado nas interfaces obtidas após brasagem, que se apresenta após o tratamento térmico na forma de pequenas partículas (constituinte 5), distribuídas pelas fronteiras dos

restantes constituintes; o tamanho das partículas deste constituinte decresce com o aumento da temperatura de tratamento térmico;

- A formação generalizada de um constituinte **(2)** rico em titânio e alumínio (Ti + Al > 96,4 %) cuja relação Ti:Al está compreendida entre 1,1 e 1,2;
- A composição química das interfaces é mais homogênea, comparativamente à das obtidas após brasagem, e os gradientes de composição química atenuam-se com o aumento da temperatura do tratamento térmico (ver figuras 52 a 54).

Tabela 22 - Espessura das interfaces após tratamento térmico.

Brasagem (°C)	Tratamento térmico (°C, minutos)	Espessura média (μm)
1050	1350, 30	610
	1400, 30	660
1150	1250, 240	545
	1350, 30	630
	1400, 30	660

Mediante a análise da composição química dos constituintes, verifica-se que todos são essencialmente compostos por titânio e alumínio ($91,3\% < \text{Ti} + \text{Al} < 96,7\%$), exceção feita ao constituinte **5** cujo somatório dos teores destes elementos é 76%. Este constituinte também é o mais rico em níquel (18,6%) dos detectados na interface. O constituinte **4** é o mais rico em crómio e nióbio; neste constituinte o somatório dos teores em crómio e nióbio é 6,7%, enquanto nos restantes constituintes essencialmente compostos por titânio e alumínio (constituintes **1**, **2** e **3**), este somatório está compreendido entre 2,5 e 3,3%. Note-se finalmente que a relação Ti:Al é cerca de 1,2 no constituinte **2** e aproximadamente igual a 1,8 e 1,9 nos constituintes **3** e **4**, respectivamente.

Tabela 23 - Composição química dos diferentes constituintes detectados na interface das ligações processadas a 1050 °C, e posteriormente tratadas termicamente a 1350°C durante 30 minutos.

Constituinte	Composição química (% atômica)				
	Ti	Al	Ni	Cr	Nb
1	54,5	41,2	1,0	1,5	1,8
2	52,4	44,2	0,9	0,8	1,7
3	62,2	34,5	0,3	1,5	1,5
4	60,0	31,3	2,0	4,7	2,0
5	36,1	39,9	18,6	3,8	1,6

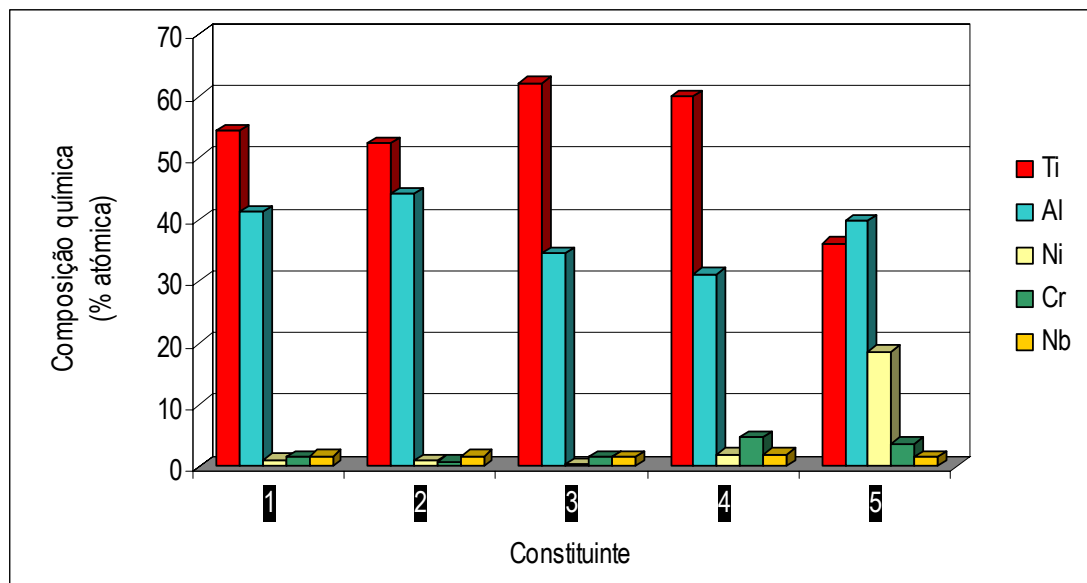


Figura 50 - Composição química típica dos diferentes constituintes detectados nas interfaces após tratamento térmico (ligação processada a 1050°C e posteriormente tratada termicamente a 1350°C durante 30 minutos).

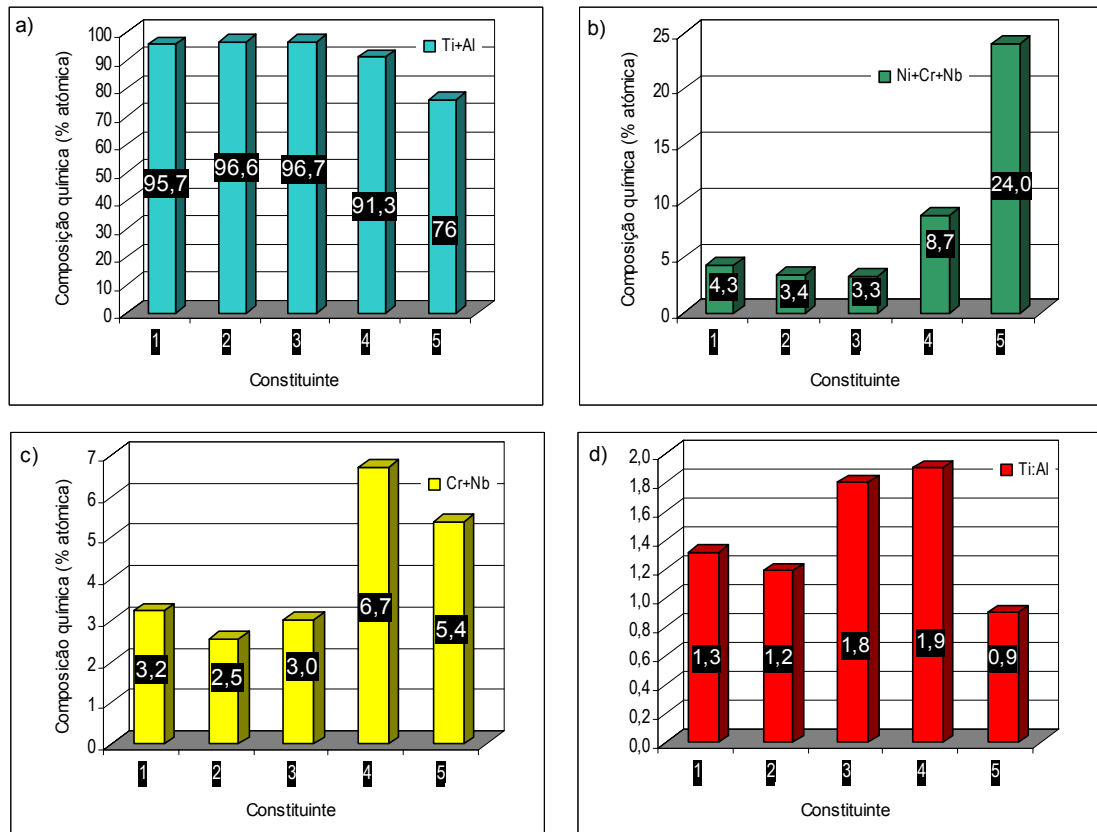


Figura 51 - Composição química dos constituintes detectados na interface da ligação processada a 1050°C e tratada termicamente a 1350°C durante 30 minutos. Somatório dos teores em: a) Ti e Al, b) Ni, Cr e Nb, c) Cr e Nb; d) quociente entre as frações atômicas do Ti e do Al.

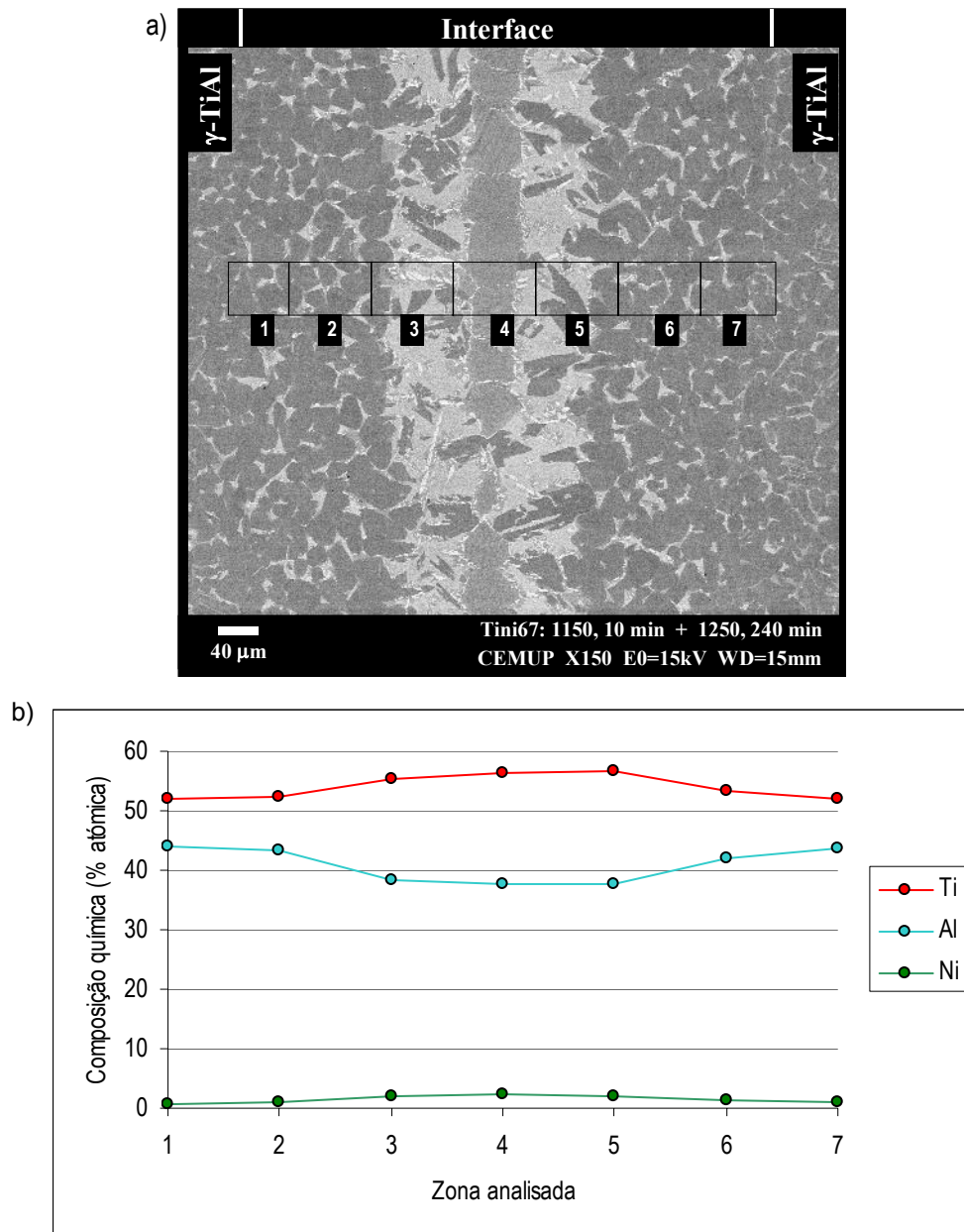


Figura 52- Perfil de distribuição de titânio, alumínio e níquel através da interface para as ligações tratadas termicamente a 1250°C com um tempo de estágio de 240 minutos:
a) zona da interface onde foram efectuadas as análises para determinar os perfis indicados em b).

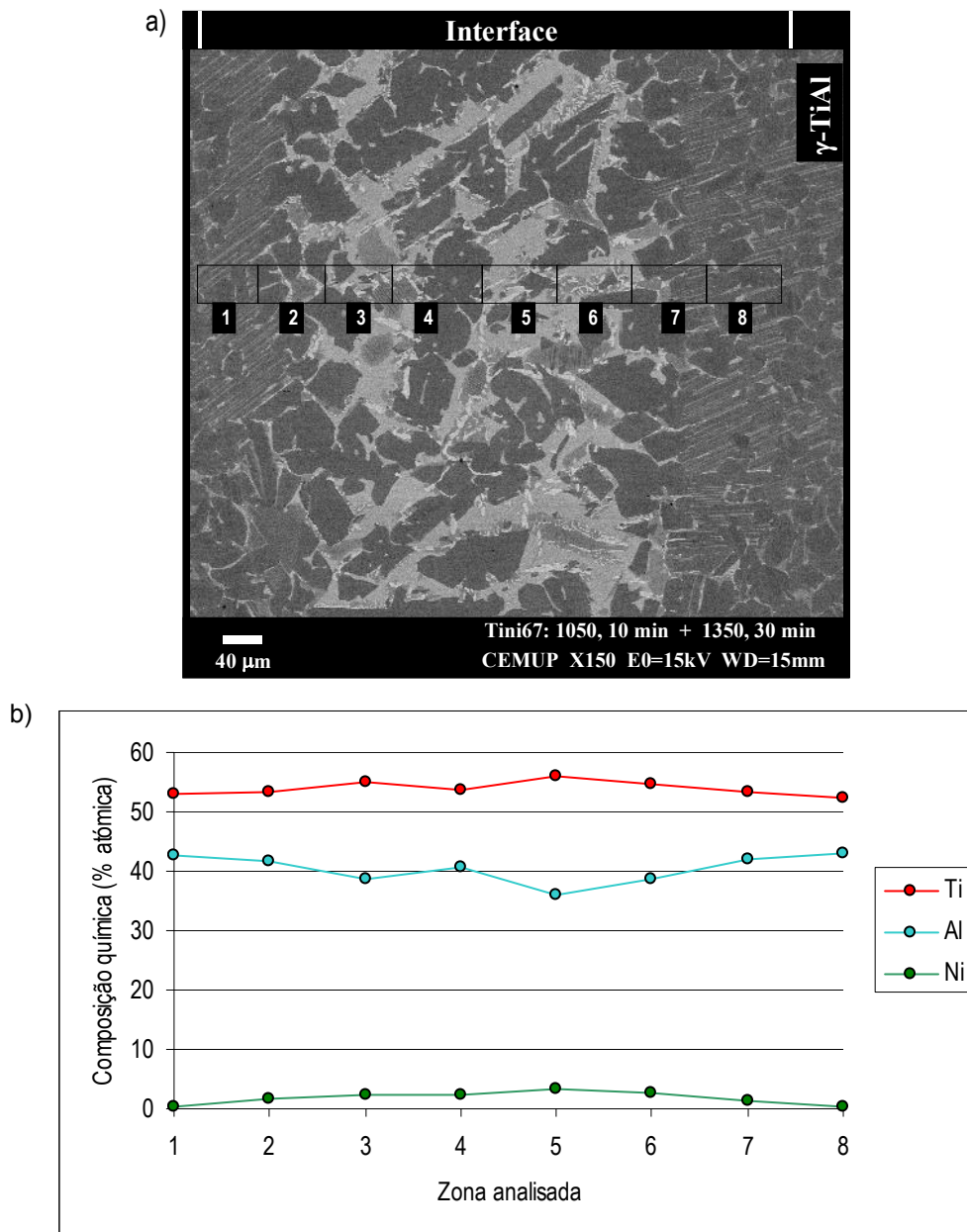


Figura 53- Perfil de distribuição de titânio, alumínio e níquel através da interface para as ligações tratadas termicamente a 1350°C com um tempo de estágio de 30 minutos: a) zona da interface onde foram efectuadas as análises para determinar os perfis indicados em b).

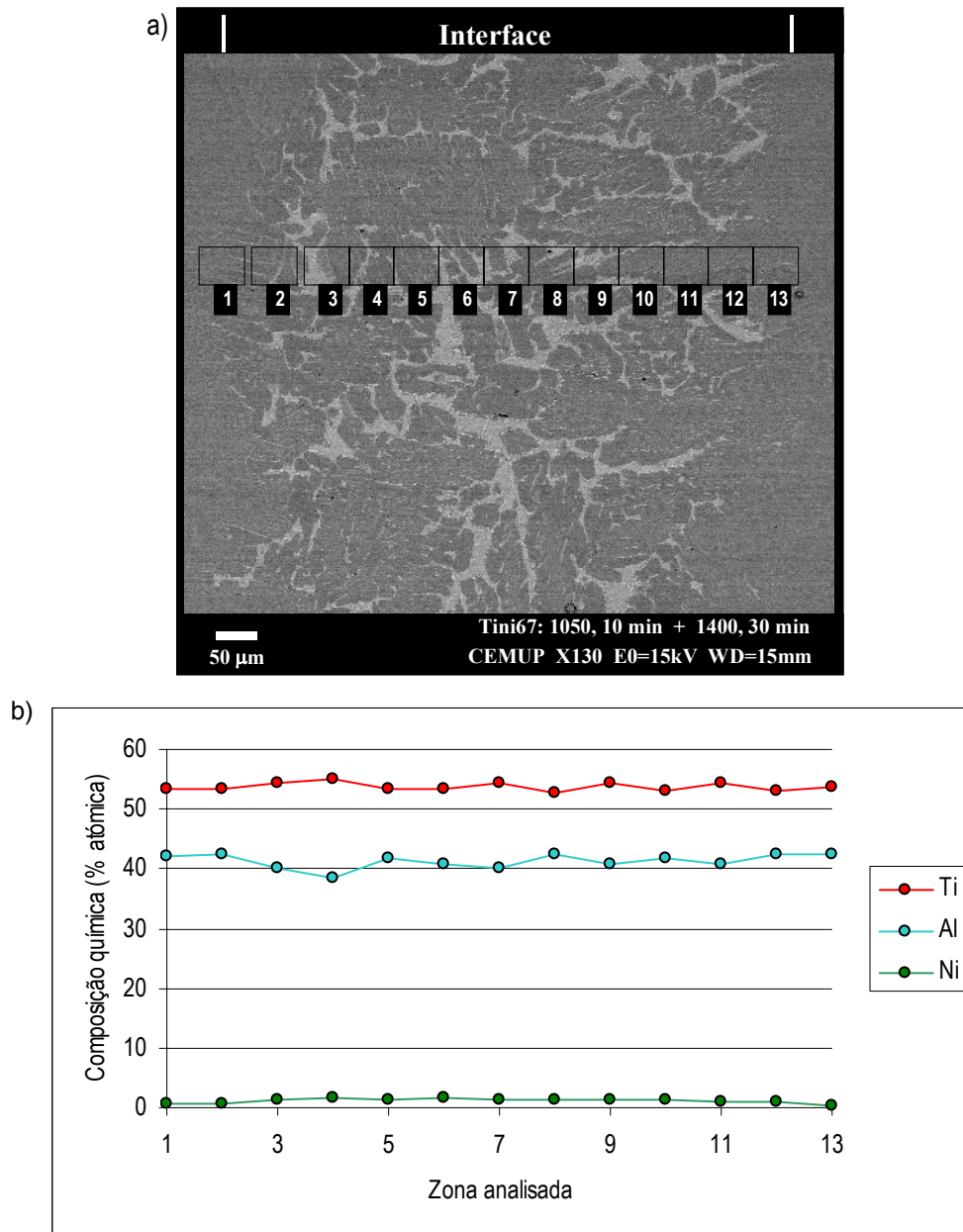


Figura 54- Perfil de distribuição de titânio, alumínio e níquel através da interface para as ligações tratadas termicamente a 1450°C com um tempo de estágio de 30 minutos: a) zona da interface onde foram efectuadas as análises para determinar os perfis indicados em b).

Nas figuras 55 e 56 apresentam-se séries de indentações efectuadas em interfaces de ligações tratadas termicamente e nalguns dos constituintes detectados nas interfaces, respectivamente. Na tabela 24 indicam-se os valores de dureza dos constituintes. Mediante a análise da tabela 24, verifica-se que a dureza dos constituintes **2** (296 HV), **5** (810 HV), **3** e **4** (414 HV) se mantém constante após qualquer dos tratamentos efectuados, contrariamente ao constituinte **1** cujo valor de dureza é igual a 385 HV para as ligações tratadas a 1250 e a 1350°C e igual a 365 HV para as ligações tratadas a 1400°C.

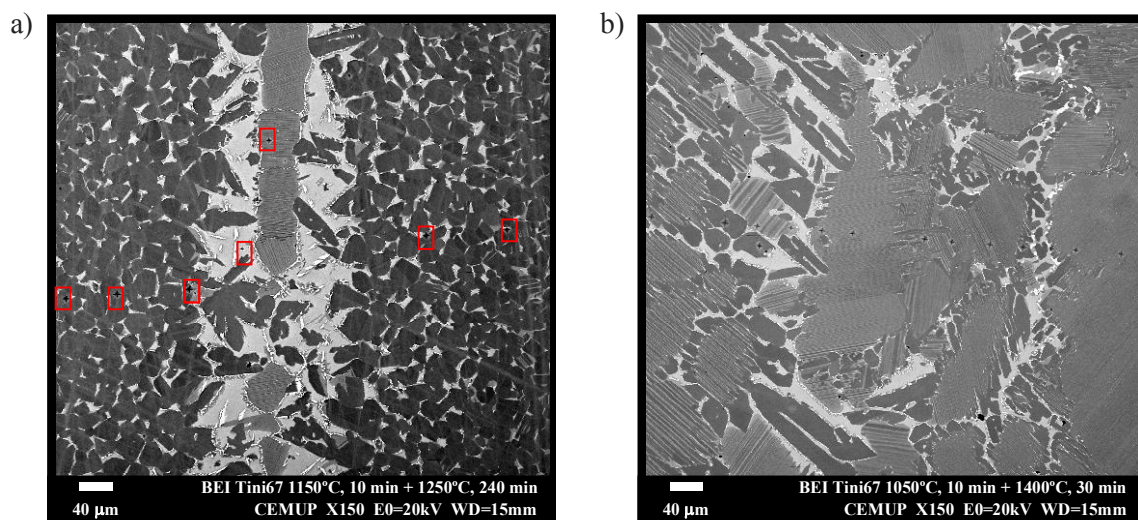


Figura 55 - Series de indentações efectuadas nas interfaces de ligações tratadas termicamente a: a) 1250°C durante 240 minutos ; b) 1400°C durante 30 minutos.

As amostras tratadas a 1350°C foram sujeitas a um esforço de corte até à fractura, tendo-se verificado que a fractura ocorria preferencialmente através da interface, embora algumas amostras tenham fracturado pela liga γ -TiAl. Na figura 57 mostram-se imagens de uma amostra que fracturou pela zona central da interface. A morfologia que se pode observar na figura 57 é típica de quando a fractura das amostras ocorre através da interface: as interfaces apresentam zonas sem fissuras, excepto perto da superfície de fractura, bem como zonas em que as fissuras existem por toda a interface e se propagaram quase paralelamente à superfície da amostra da liga γ -TiAl e, aparentemente, indiscriminadamente através de todos os constituintes da interface.

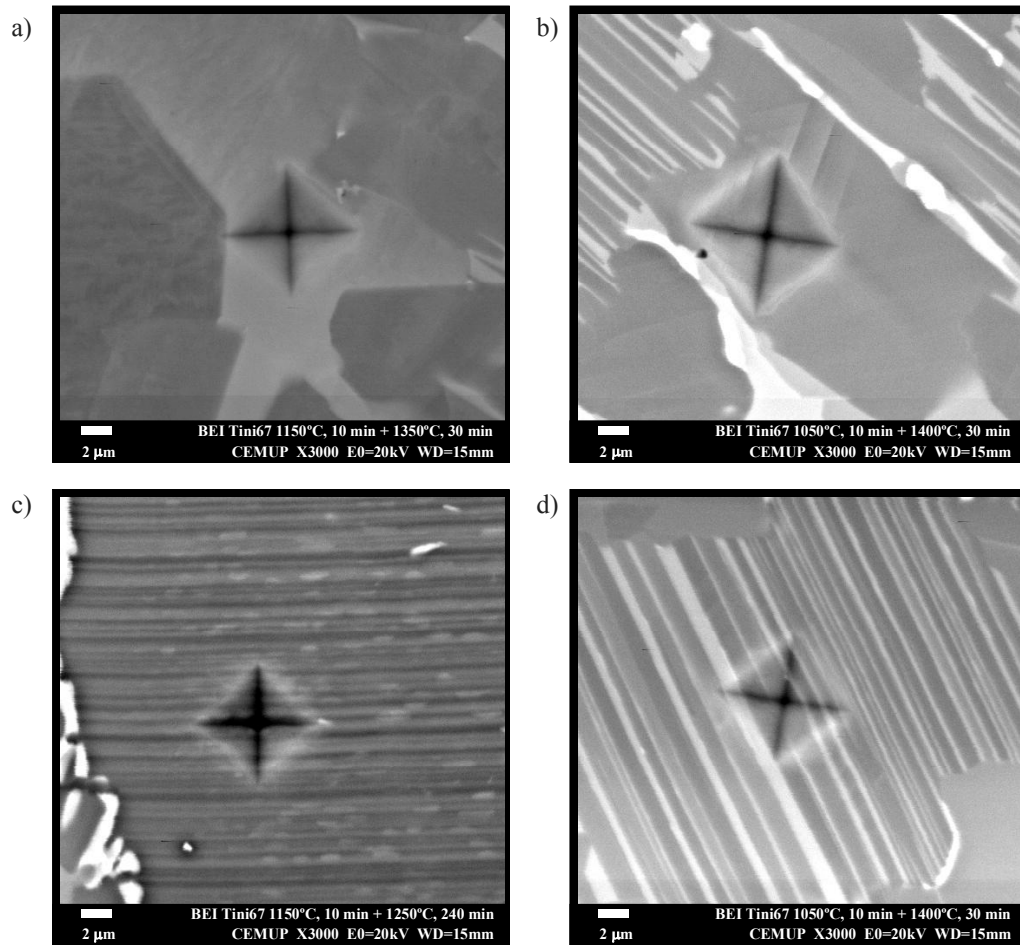


Figura 56 - Indentações efectuadas nalguns dos constituintes das interfaces após tratamento térmico: a) constituinte **3**; b) constituinte **2**; c) constituinte **1** após tratamento térmico a 1250°C; d) constituinte **1** após tratamento térmico a 1400°C.

Tabela 24 - Dureza dos constituintes detectados nas interfaces após tratamento térmico.

Constituinte	Dureza (HV (15 gf))	Tratamento térmico (°C, minutos)
1	385 (32)	(1250, 240) e (1350, 30)
1	365 (36)	(1400, 30)
2	296 (35)	Após qualquer dos tratamentos efectuados
3 e 4	414 (32)	Após qualquer dos tratamentos efectuados
5	810 (53)	Após qualquer dos tratamentos efectuados

Desvio-padrão entre parênteses

As superfícies de fractura das ligações tratadas termicamente foram analisadas por DRX. Como se mostra na figura 58, as únicas fases identificadas nos difractogramas correspondem aos compostos α_2 -Ti₃Al e γ -TiAl. Contrariamente às ligações obtidas após brasagem, o composto λ -Ti_{0.35}Ni_{0.35}Al_{0.30} não é detectado nas superfícies de fractura, verificando-se a situação inversa relativamente ao composto γ -TiAl.

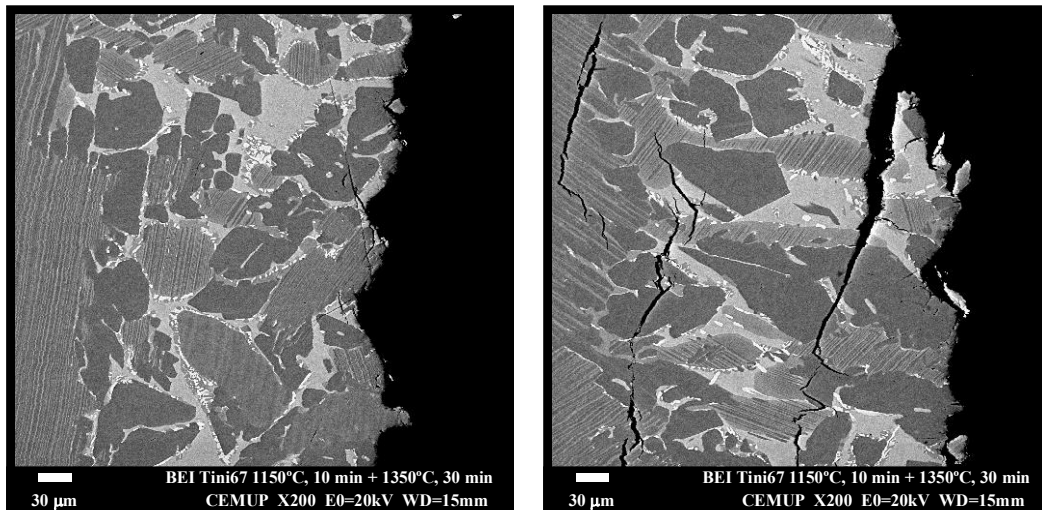


Figura 57 - Imagens da interface de uma amostra tratada termicamente a 1350°C durante 30 minutos que fracturou através da interface após ter sido sujeita a um esforço de corte.

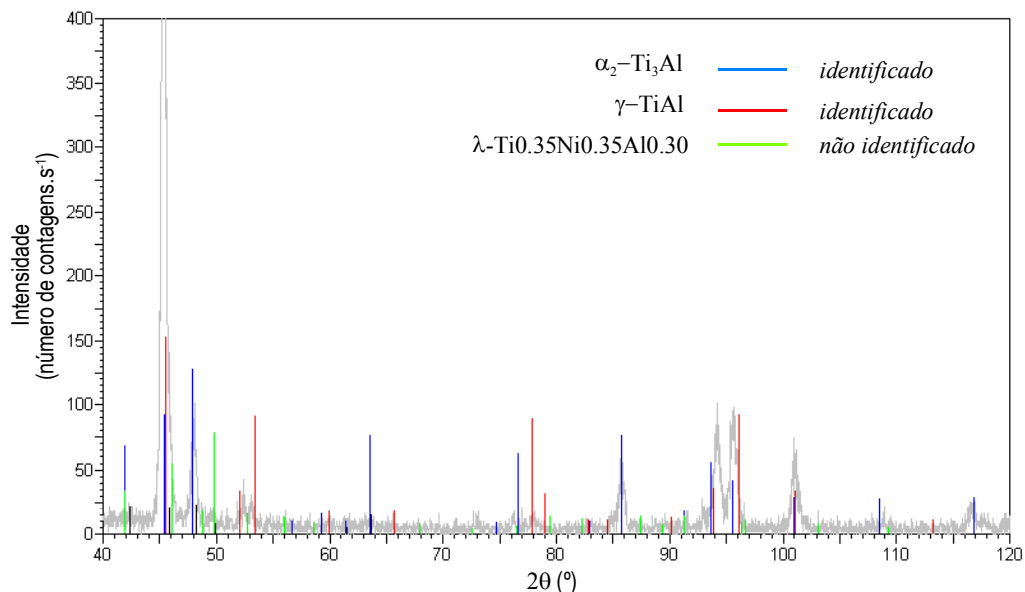


Figura 58 - Difractograma da superfície de fractura de uma amostra processada a 1150°C e tratada termicamente a 1250°C com um tempo de estágio de 240 minutos.

3.2. Sistema γ -TiAl / Ticuni / γ -TiAl

3.2.1 Evolução da microestrutura da liga de brasagem em função da temperatura

Como foi referido anteriormente, a liga Ticuni é constituída por uma folha de (Cu, Ni) *ensanduichada* entre duas folhas de titânio. A figura 59 ilustra a influência da temperatura na microestrutura da liga à temperatura ambiente. Na figura 60, encontra-se esquematizada, para cada uma das temperaturas de processamento, a microestrutura obtida à temperatura ambiente, indicando-se as composições e as espessuras das diferentes camadas de reacção formadas.

Em nenhum dos ensaios efectuados a temperaturas inferiores à de solidus da liga se verificou o estabelecimento de ligação entre a liga de brasagem e a liga γ -TiAl, nem foram detectados na liga de brasagem elementos provenientes da liga γ -TiAl em teores significativos; o somatório dos teores em alumínio, crómio e nióbio é sempre inferior a 0,65 %. No entanto, verifica-se que a microestrutura da liga sofreu alterações significativas, tendo-se formado várias camadas de reacção localizadas entre as folhas de titânio e a de (Cu,Ni).

O ensaio efectuado a 700°C provocou a formação de 3 camadas de reacção distintas, essencialmente compostas por titânio e níquel (o teor em cobre não ultrapassa 9,3 %), localizadas entre as folhas de titânio e a de (Cu,Ni). Estas camadas encontram-se identificadas nas figuras 59 e 60 como **1**, **2** e **3**.

Após o ensaio a 800°C verifica-se a formação de 5 camadas de reacção distintas. Entre as camadas **1** e **2**, detectou-se a formação de uma camada substancialmente mais rica em cobre (camada **4**) que as restantes. A esta temperatura, o teor em cobre nesta camada é aproximadamente 27,5 % enquanto que nas restantes não ultrapassa 15,1 %. Para além destas, também foi detectada uma camada com estrutura lamelar (camada **5**), localizada junto à folha de titânio. Nesta camada, o

constituente escuro é essencialmente composto por titânio (98,6 %) enquanto que o constituinte claro apresenta teores significativos de cobre e níquel (73,0Ti-15,1Cu-11,7Ni).

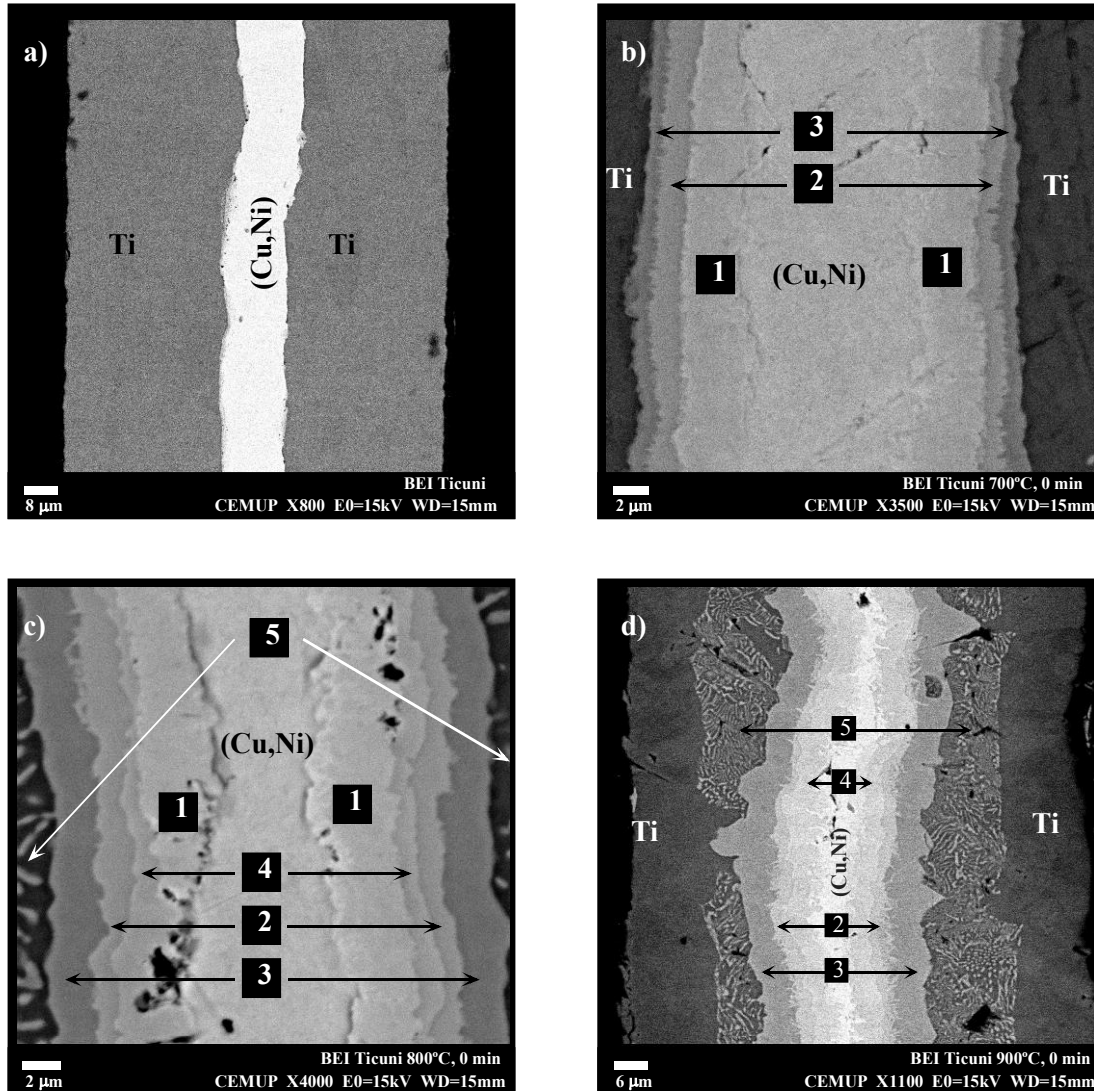


Figura 59 - Evolução da microestrutura da liga de brasagem em função da temperatura de processamento. a) inicial; b) 700°C; c) 800°C; d) 900°C. As camadas de reacção formadas são identificadas de **1** a **5**.

A microestrutura da liga de brasagem após o ensaio efectuado a 900°C consiste, para além das folhas de titânio e a de (Cu,Ni), em 4 camadas de reacção distintas (camadas **4**, **2**, **3** e **5**, sequencialmente do centro para a periferia da liga). São detectadas as mesmas camadas que após o ensaio a 800°C, com excepção da camada **1**. Comparativamente ao ensaio efectuado a 800°C, verifica-se que as espessuras da camada **2** e da camada com estrutura lamelar (camada **5**) não

variaram de forma significativa. Contrariamente, as camadas **4** e **3**, aumentam substancialmente de espessura.

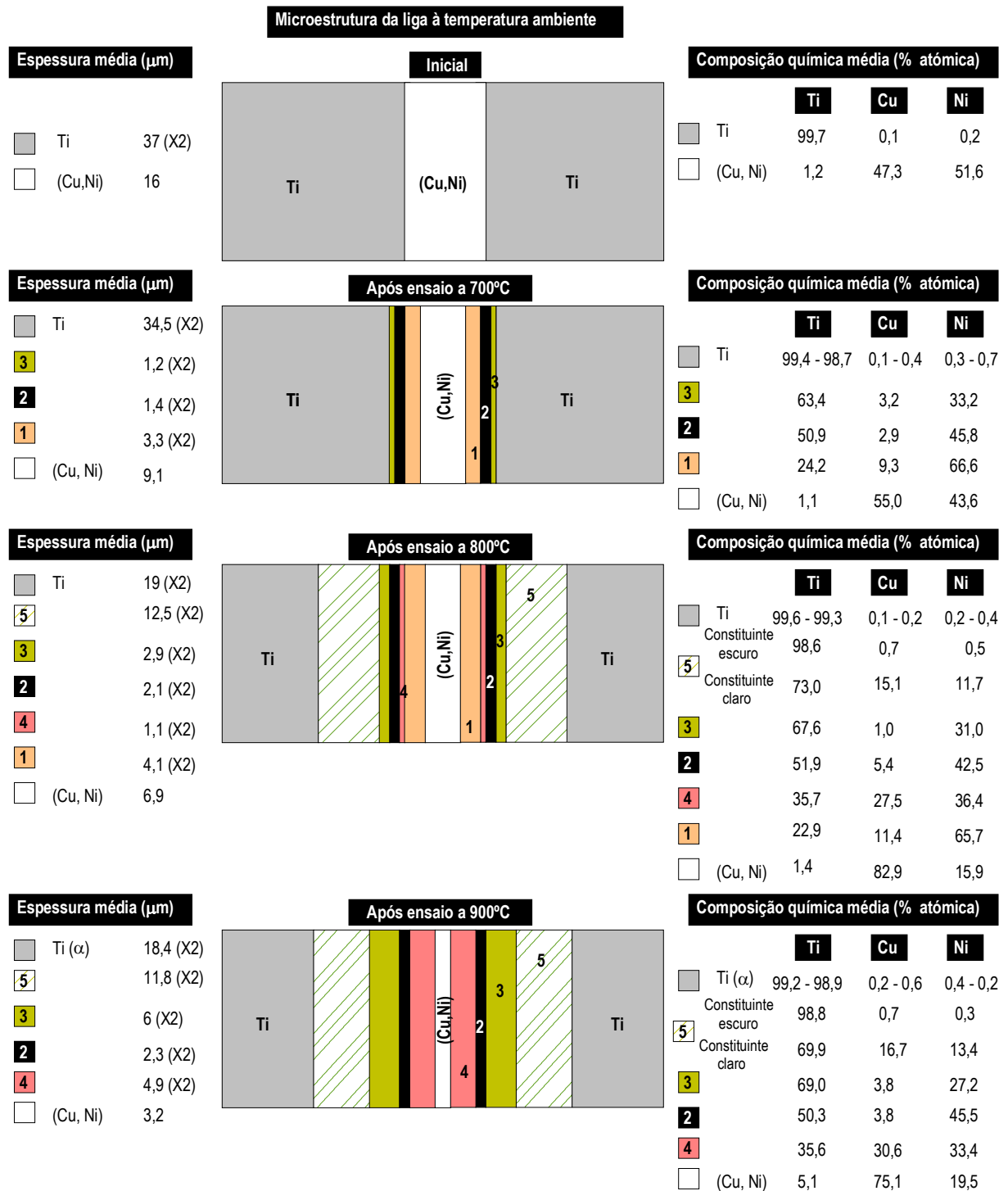


Figura 60 - Representação esquemática da microestrutura da liga à temperatura ambiente, onde se indica, para todas as temperaturas de ensaio, as espessuras e a composição química das diferentes camadas de reacção.

Tal como para os ensaios efectuados com a liga Tini 67, não foi possível, na liga Ticuni, determinar os valores de dureza das camadas de reacção de espessura mais reduzida, em virtude de, nestes casos, as indentações abrangerem várias camadas em simultâneo. Na figura 61 indica-se a dureza das camadas de reacção onde foi possível efectuar indentações individuais, bem como a evolução da dureza das *folhas* de titânio e de (Cu, Ni) em função da temperatura.

A dureza da folha de titânio, cujo valor inicial é de 171 ± 15 HV, decresce após os ensaios efectuados, sendo igual a 150 ± 14 HV e a 118 ± 2 HV para os ensaios realizados a 700 e 800°C, respectivamente. A dureza da folha de (Cu, Ni) diminui após o ensaio a 700°C, de 182 ± 10 HV (valor inicial) para 137 ± 9 HV. Das camadas de reacção em que foi possível determinar a dureza, a camada **1** é aquela que apresenta menor dureza (151 ± 18 HV), enquanto que a camada **3** apresenta a dureza mais elevada (424 ± 23 HV). As camadas **4** (307 ± 28 HV) e **5** (158 ± 8 HV e 189 ± 12 HV, após os ensaios efectuados a 800 e a 900°C, respectivamente), apresentam valores de dureza intermédios aos das camadas **1** e **3**.

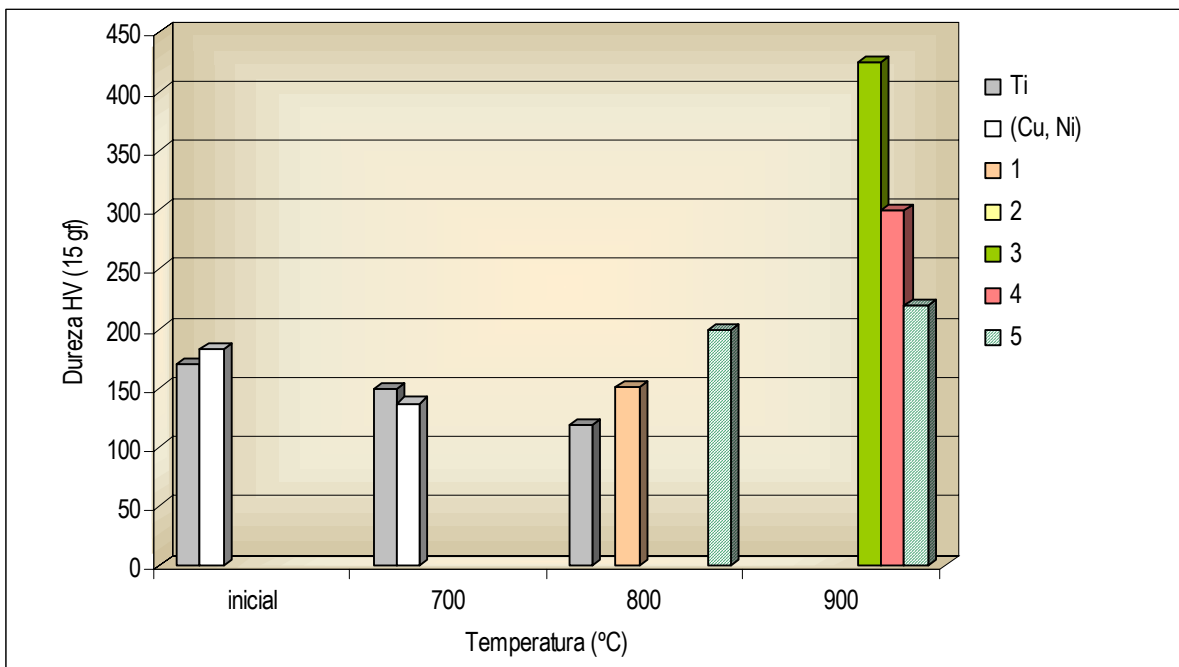


Figura 61 - Dureza de algumas das camadas de reacção formadas na liga Ticuni e evolução da dureza das folhas de titânio e de (Cu, Ni) em função da temperatura de ensaio.

3.2.2. Processamento das ligações por brasagem por difusão

Em resultado do processamento das ligações, efectuado entre 980 e 1200°C, verificou-se a formação de interfaces constituídas por três camadas de reacção distintas. Estas camadas foram designadas por letras, **A**, **B** e **C**, da periferia para o centro da interface, como se encontra indicado na figura 62. Nesta figura também se apresentam imagens das interfaces, para todas as temperaturas de brasagem utilizadas neste estudo. As interfaces apresentam-se praticamente livres de porosidade em toda a sua extensão, excepção feita às zonas da interface situadas nas extremidades das ligações quando o processamento é efectuado a 980°C.

Após o processamento das ligações não foram detectadas alterações significativas na composição da liga γ -TiAl. Apenas se verificou uma ligeira incorporação de cobre e de níquel junto à interface; os teores deste elementos dissolvidos nos grãos da fase γ -TiAl bem como no constituinte lamelar ($\alpha_2 + \gamma$) não ultrapassa 0,6 %. A microestrutura da liga γ -TiAl também se manteve inalterada para todas as temperaturas de brasagem.

Independentemente da temperatura de processamento, o constituinte claro detectado nas interfaces é essencialmente composto por titânio, níquel e cobre ou por titânio, níquel, cobre e alumínio. O constituinte escuro consiste essencialmente em titânio e alumínio. Para todas as condições de processamento estudadas, são detectadas duas tonalidades de constituinte escuro. O constituinte escuro de tonalidade mais clara será designado por E_1 e o de tonalidade mais escura por E_2 . Na figura 63 indicam-se os dois tipos de constituinte escuro, bem como a espessura das diferentes camadas de reacção e da interface em função da temperatura de processamento. A composição química dos vários constituintes detectados encontra-se indicada, em função da temperatura de processamento, na tabela 25.

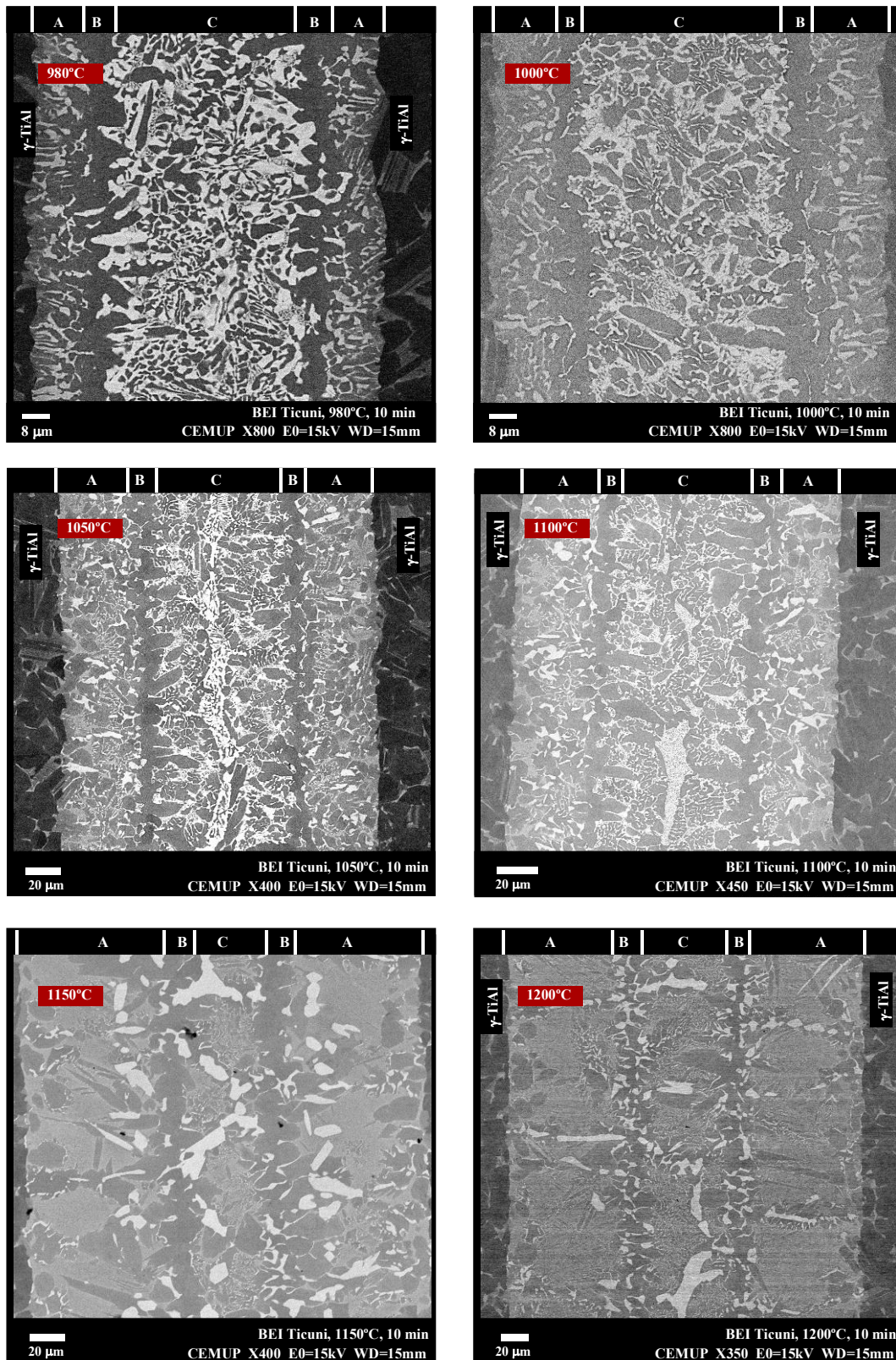


Figura 62 - Microestrutura da interface para as várias temperaturas de processamento estudadas.

a) Espessura das camadas de reacção e da interface (μm) em função da temperatura de brasagem ($^{\circ}\text{C}$)

Temperatura	A	B	C	Interface *
980	16	8	63	111
1000	21	8	64	122
1050	42	17	73	191
1100	44	16	74	194
1150	74	20	40	228
1200	77	18	67	257

$$* \text{Interface} = (A \times 2) + (B \times 2) + C$$

b)

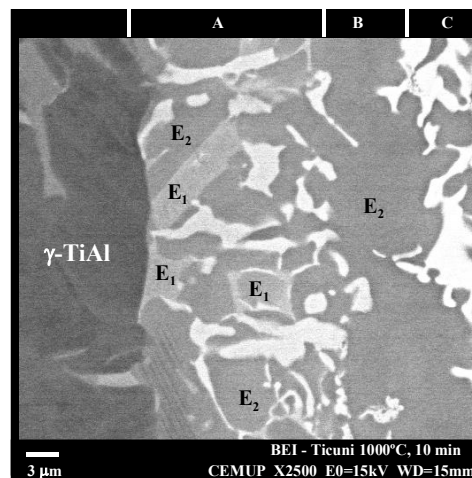


Figura 63 - a) Espessuras das diferentes camadas de reacção e da interface, em função da temperatura de processamento; b) Interface resultante do processamento a 1000°C , onde se indica dois tipos de constituinte escuro detectados nas interfaces.

A espessura da interface varia entre cerca de 111 e 257 μm e aumenta com o aumento da temperatura de processamento. Verifica-se, no entanto, que o aumento da espessura da interface é muito reduzido quando o processamento é efectuado entre 1050 e 1100°C (apenas 3 μm). Em termos absolutos, o crescimento da interface reflecte-se essencialmente na espessura da camada A. De facto, o somatório correspondente à espessura de ambas as camadas A para as ligações processadas a 980°C apenas corresponde a 29 % da espessura total da interface, enquanto que para as ligações processadas a 1200°C representa cerca de 60 %.

A camada A é constituída por uma mistura do constituinte claro e dos constituintes escuros E_1 e E_2 . Para as ligações processadas a 980 e a 1000°C , esta camada apresenta frequentemente uma morfologia colunar junto à liga γ -TiAl; nalgumas zonas, as colunas alternadas de constituinte claro e de constituinte escuro parecem ter-se desenvolvido perpendicularmente à superfície da liga γ -TiAl. Com o aumento da temperatura de processamento, esta morfologia tende a desaparecer, os grãos do constituinte escuro coalescem significativamente, enquanto que o constituinte

claro tende a ser segregado para junto da camada **B**, para o centro da interface ou para as fronteiras do constituinte escuro. Após o processamento a 1150 e a 1200°C, a camada **A**, junto à liga γ -TiAl, passa a ser quase exclusivamente constituída por uma mistura do constituinte E_1 e do constituinte E_2 ; o constituinte claro localiza-se essencialmente junto à camada **B** e apresenta um tamanho grosseiro.

A camada **B** consiste essencialmente no constituinte escuro E_2 , é quase contínua e bastante irregular, desenvolvendo-se praticamente paralelamente à superfície da liga γ -TiAl. Esta camada marca a transição entre as zonas situadas junto da liga γ -TiAl (camada **A**) e as localizadas mais próximo do centro da interface (camada **C**). Para as ligações processadas a 1150 e a 1200°C a continuidade desta camada é frequentemente interrompida por grãos do constituinte claro.

A camada **C** consiste numa mistura do constituinte claro e do constituinte escuro E_2 , apresentando o último formas e tamanhos diversificados. A microestrutura da camada **C** é fortemente afectada pela temperatura de brasagem. Por exemplo, comparativamente ao processamento efectuado a 980°C, verifica-se que a 1000°C a maioria das partículas do constituinte escuro E_2 coalesceu, tendo algumas formado *aglomerados* que exibem uma morfologia em *pluma*. Por seu turno, parte do constituinte claro apresenta uma fina rede de partículas escuras; a 1100°C a maioria do constituinte claro já apresenta esta morfologia. Após o processamento efectuado a qualquer uma das duas temperaturas mais altas (1150 e 1200°C), pequenas partículas do constituinte claro encontram-se dispersas nas fronteiras do constituinte escuro E_2 . No entanto, a maioria do constituinte claro encontra-se concentrada em aglomerados, localizados essencialmente no centro da interface. Este constituinte já não exhibe a fina rede de partículas escuras detectada após o processamento a 1000, 1050 e 1100°C, e possui, comparativamente a estas temperaturas de processamento, um tamanho grosseiro.

Tabela 25 - Composição química média dos diferentes constituintes detectados na interface em função da temperatura de brasagem.

Temperatura (°C)	Camada / constituente		Ti	Al	Cu	Ni	Cr	Nb
	(% atômica)							
980	A	E ₁	60,8	29,2	1,8	1,0	4,0	3,2
		E ₂	68,7	29,0	1,2	0,6	0,3	0,2
		Claro	38,5	33,5	11,3	15,0	1,5	0,2
	B		74,2	24,8	0,8	0,0	0,1	0,1
	C	E ₂	74,2	24,5	0,6	0,6	0,0	0,1
		Claro	56,7	14,8	13,3	14,1	1,1	0,0
1000	A	E ₁	60,5	29,4	2,0	1,2	3,9	3,0
		E ₂	73,2	25,1	0,9	0,3	0,3	0,2
		Claro	38,9	33,3	11,6	14,5	1,2	0,5
	B		73,6	24,5	1,1	0,4	0,3	0,1
	C	E ₂	73,8	24,3	1,0	0,5	0,2	0,2
		Claro	58,7	13,1	10,8	15,5	1,6	0,3
1050	A	E ₁	60,0	29,2	2,3	1,5	4,8	2,2
		E ₂	67,1	29,6	0,8	0,3	0,7	1,5
		Claro	39,6	33,2	10,5	13,7	2,0	1,0
	B		73,1	24,5	0,8	0,5	0,2	0,9
	C	E ₂	73,7	22,1	1,7	1,1	0,5	0,9
		Claro	58,1	11,7	11,7	15,3	2,6	0,6
1100	A	E ₁	60,2	30,5	2,5	1,2	3,2	2,4
		E ₂	65,5	31,1	1,0	0,2	0,8	1,4
		Claro	38,5	32,7	11,1	14,9	2,0	0,8
	B		73,7	24,3	0,8	0,3	0,1	0,8
	C	E ₂	72,9	24,2	1,1	0,7	0,2	0,9
		Claro	57,3	12,5	11,5	15,2	2,6	0,9
1150	A	E ₁	59,8	32,7	2,5	1,2	2,9	0,9
		E ₂	61,4	33,5	1,5	0,7	1,4	1,5
		Claro	36,5	38,6	8,2	13,0	2,3	1,4
	B		66,4	31,3	0,5	0,2	0,6	1,0
	C	E ₂	65,8	31,6	0,5	0,2	0,9	1,0
		Claro	36,8	37,5	10,4	13,4	1,3	0,6

Continua

Continuação

Temperatura (°C)	Camada / constituente		Ti	Al	Cu	Ni	Cr	Nb
			(% atômica)					
1200	A	E ₁	59,6	32,0	2,4	1,1	2,9	2,0
		E ₂	61,5	33,4	1,2	0,7	1,5	1,7
		Claro	36,5	38,7	8,4	13,2	2,0	1,2
	B		65,9	31,5	0,7	0,3	0,7	0,9
	C	E ₂	65,9	31,4	0,6	0,2	0,9	1,0
		Claro	36,7	37,7	10,1	13,6	1,2	0,7

Refira-se também que a camada C apresenta, para algumas das condições de processamento estudadas, em regiões localizadas uma microestrutura diferente da apresentada na figura 62. Por exemplo, após o processamento a 980°C, esta camada apresenta nalgumas zonas uma microestrutura que em termos genéricos, é mais fina. Adicionalmente, como se pode observar na figura 64 a), também são detectadas, no centro desta camada, partículas claras que possuem uma forma *arredondada* e um tamanho grosseiro, e cuja composição química é diferente da do constituinte claro. Como se pode ver na figura 64 b), após o processamento a 1000°C, a camada C também apresenta zonas de aspecto peculiar: nalgumas zonas no centro desta camada, são detectadas partículas claras de tamanho grosseiro e forma alongada, dispostas paralelamente à superfície da liga γ -TiAl. A composição química destas partículas claras também é diferente da do constituinte claro típico.

Da mesma forma que para as ligações processadas com a liga Tini 67, avaliou-se a distribuição dos diferentes elementos através da interface mediante análises por EDS recorrendo a *janelas* posicionadas sequencialmente através da interface, como se encontra indicado na figura 65 a). Uma vez que todas as interfaces apresentam perfis com andamentos semelhantes, na figura 65 b) mostra-se, a título de exemplo, o perfil obtido para a interface resultante do processamento a 1100°C.

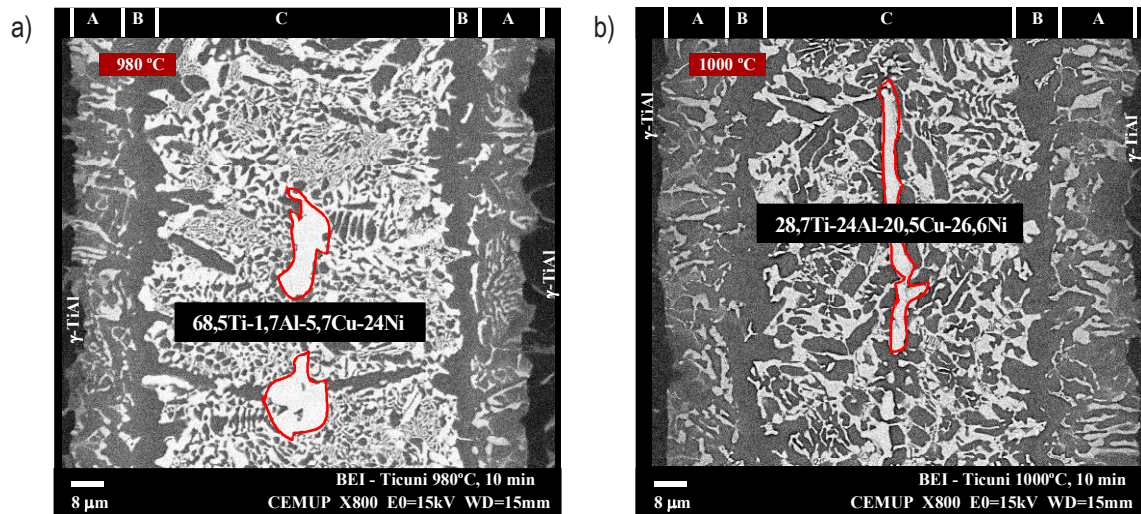


Figura 64 - Microestrutura das zonas peculiares detectadas na camada C, onde se indica a composição química das partículas grosseiras localizadas no centro da interface.

a) processamento efectuado a 980°C; b) processamento efectuado a 1000°C.

Analisando os perfis representados na figura 65 b), verifica-se que o teor em alumínio tende a decrescer da periferia para o centro da interface, estando compreendido entre cerca de 32 e 23 %, junto à liga γ -TiAl e no centro da interface, respectivamente. O teor em titânio tende a aumentar, na camada A, da periferia para o centro da interface. O teor deste elemento sofre um aumento brusco na zona correspondente à camada B, onde atinge o valor máximo (cerca de 73 %), para voltar a decrescer na camada C, até ao centro da interface. O níquel e o cobre apresentam perfis de distribuição praticamente iguais. Os teores destes elementos não ultrapassam 6 % e tendem a decrescer do centro para a periferia da interface. No entanto, apresentam um mínimo, próximo de zero, na zona correspondente à camada B. Finalmente, o quociente Ti:Al apresenta uma evolução semelhante à do perfil do titânio. Este quociente varia entre cerca de 1,9 e 2,4 na camada A, atingindo o valor máximo (2,9) na zona da interface correspondente à camada B.

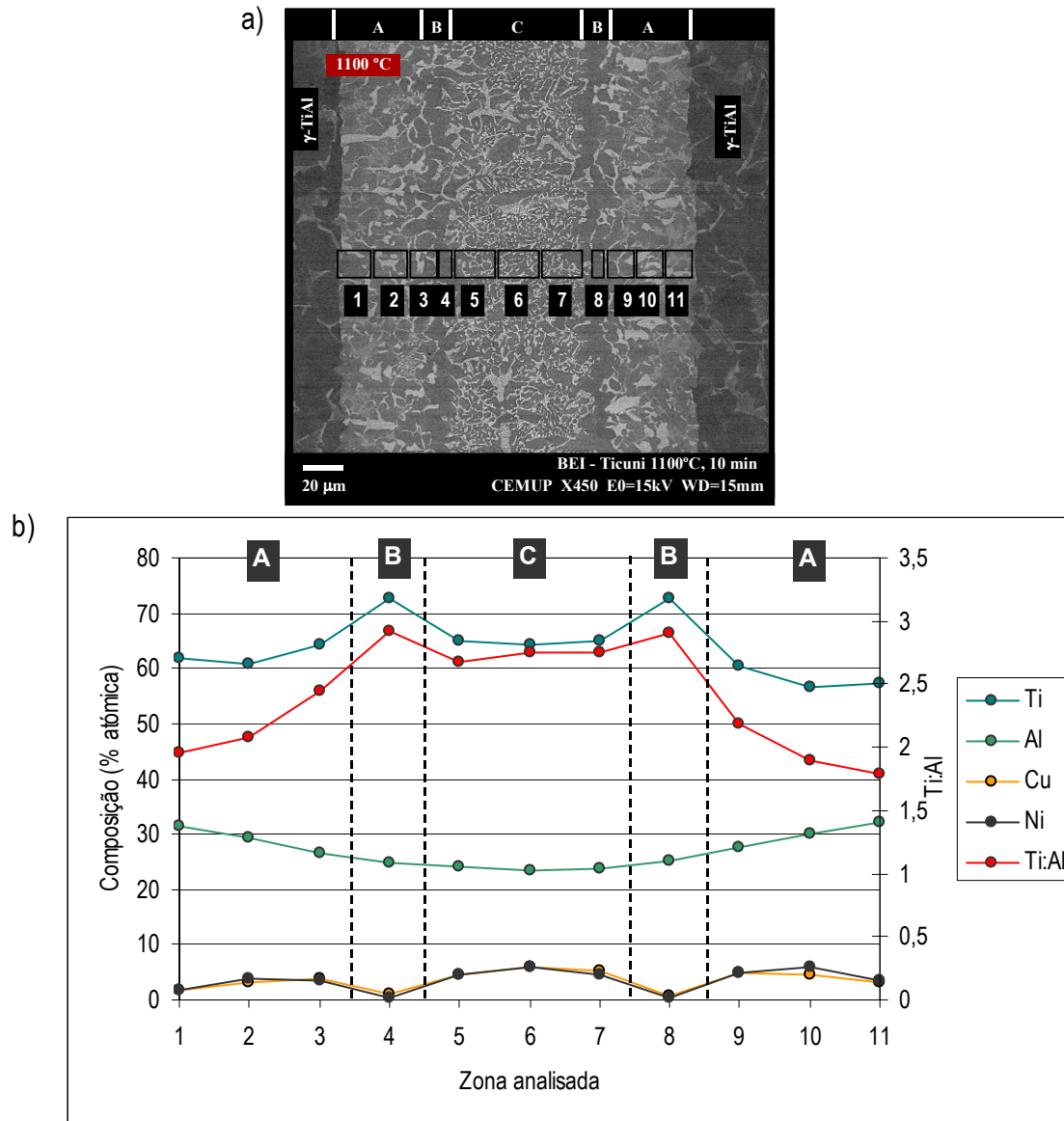


Figura 65 - Variação, através da interface, do teor em Ti, Al, Cu e Ni bem como da relação Ti:Al. a) imagem da interface onde se encontram indicadas as zonas analisadas para a determinação do perfil de distribuição; b) perfil de distribuição do Ti, Al, Cu e Ni onde se indica também o valor da quociente Ti:Al de cada zona analisada.

Com o intuito de identificar alguns dos constituintes formados nas interfaces, as ligações processadas a 1100 e a 1150°C foram fracturadas e as superfícies de fractura analisadas por DRX. Na figura 66 mostram-se os difractogramas obtidos. Ambos indicam a presença dos compostos α_2 -Ti₃Al e do composto λ -Ti_{0.35}Ni_{0.35}Al_{0.30}, enquanto que o composto γ -TiAl, um potencial produto de reacção, não é detectado nas superfícies de fractura.

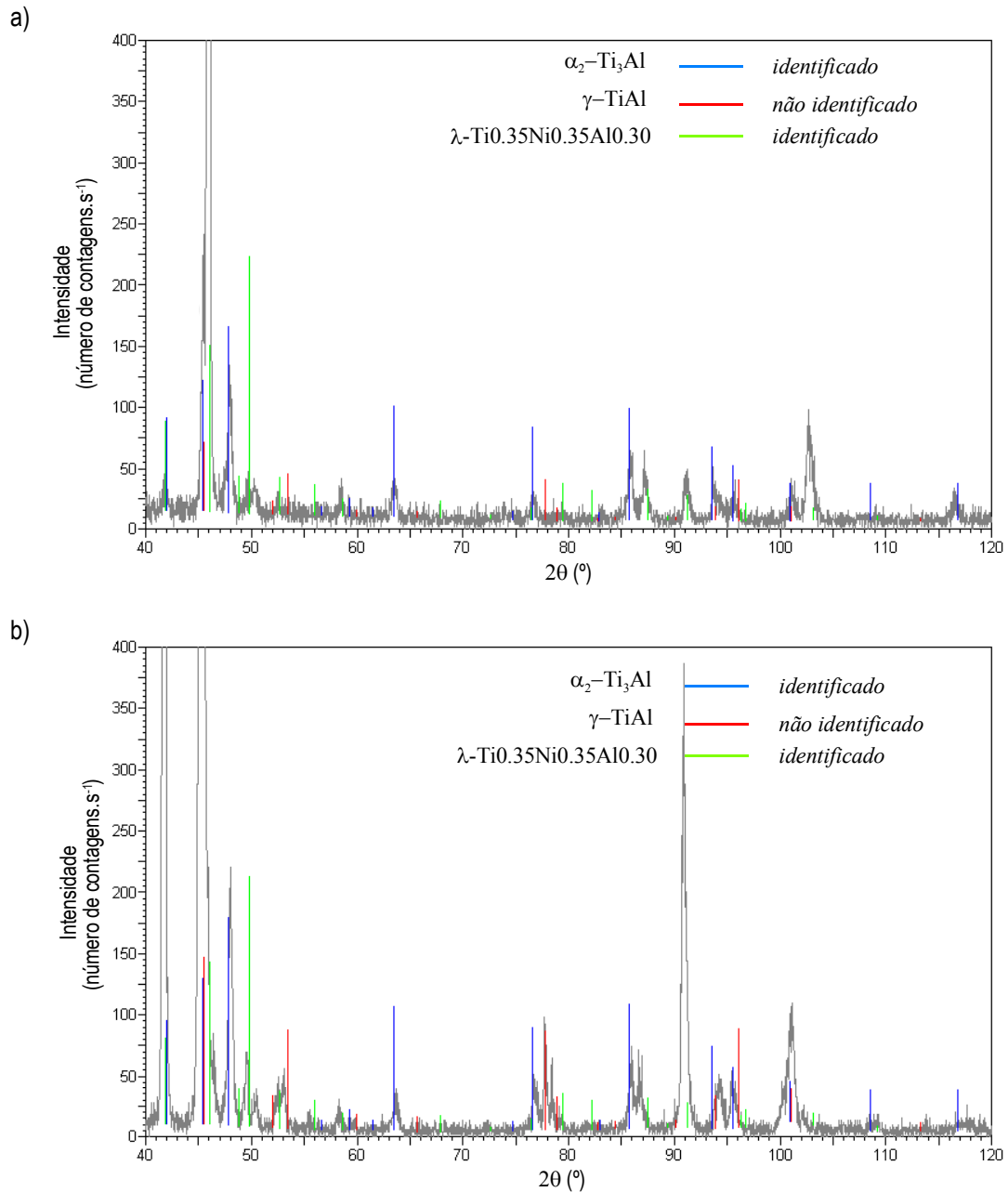


Figura 66 - Difractogramas de superfícies de fratura: a) ligação processada a 1100°C; b) ligação processada a 1150°C.

3.2.3. Caracterização mecânica das ligações obtidas após brasagem

As propriedades mecânicas das ligações foram avaliadas mediante a realização de ensaios de dureza. Como se encontra exemplificado na figura 67, foram efectuadas para todas as condições de processamento várias séries de indentações através da interface. Excepto para os constituintes da camada C das ligações processadas a

1150 e a 1200°C, não foi possível efectuar indentações individuais nos constituintes das camadas de reacção, em virtude das indentações abrangerem sistematicamente mais do que um constituinte. Assim, os valores de dureza apresentados na tabela 26, são referentes à dureza média das camadas de reacção, excepção feita à camada C das ligações processadas a 1150 e a 1200°C para a qual se apresentam os valores médios de dureza dos seus constituintes. As interfaces resultantes do processamento a 1000 e a 1050°C apresentam valores de dureza muito semelhantes pelo que se optou por tratar estas duas condições de processamento como sendo a mesma; o mesmo se verifica para as ligações processadas a 1150 e a 1200°C.

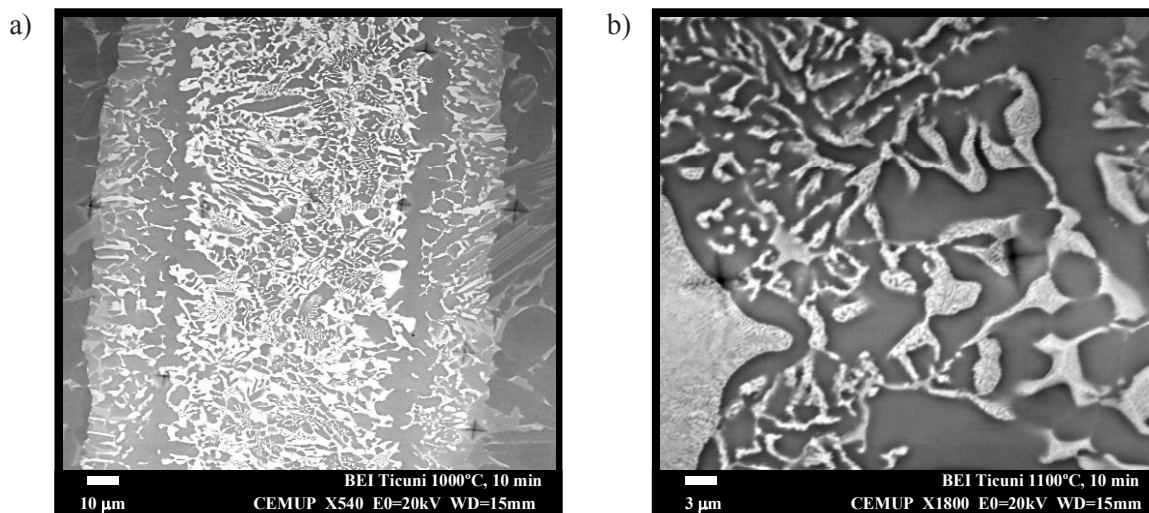


Figura 67 - Indentações efectuadas na interface: a) ligação processada a 1000°C; b) ligação processada a 1100°C (camada C).

Verifica-se que a dureza das camadas A e C, cujos valores médios de dureza variam entre 585 e 443 HV e entre 589 e 514 HV, respectivamente, tende a diminuir com o aumento da temperatura de processamento. A dureza da camada B não varia de forma significativa com a temperatura de processamento, mantendo-se compreendida entre 422 e 407 HV. Refira-se finalmente que o valor de dureza mais elevado (770 HV) corresponde ao constituinte claro detectado na camada C para as ligações processadas a 1150 e a 1200°C.

Tabela 26 - Dureza (HV (15 gf)) das camadas de reacção / constituintes detectados nas interfaces após brasagem.

Camada / Constituinte	Temperatura de processamento (°C)			
	980	1000	1050 e 1100	1150 e 1200
A	585 (47)	594 (86)	490 (83)	443 (33)
B	422 (24)	412 (18)	421 (55)	407 (26)
C	589 (40)	545 (22)	514 (37)	-
C / Escuro (E₂)	-	-	-	473 (30)
C / Claro	-	-	-	770 (45)

Desvio-padrão entre parênteses

4. Discussão

4.1. Sistema γ -TiAl / Tini 67 / γ -TiAl

A escolha das temperaturas para as experiências efectuadas abaixo da temperatura de solidus da liga de brasagem teve como base a análise do diagrama de equilíbrio Ti-Ni. Até à temperatura de solidus da liga (942°C), o diagrama indica a existência de três reacções invariantes: duas reacções eutectóides a 630 e a 765°C e uma reacção eutética a 942°C. Assim, optou-se por efectuar ensaios às seguintes temperaturas: (1) 900°C, perto da temperatura de solidus da liga de brasagem; (2) 750°C, entre as reacções eutectóides; (3) 600°C, abaixo da temperatura de qualquer uma das reacções invariantes acima referidas.

Com esta escolha pretendeu-se induzir alterações microestruturais na liga que, teoricamente, fossem facilmente detectáveis com as técnicas de análise utilizadas neste trabalho. Considerou-se também que a diferença de 150°C entre as sucessivas temperaturas de ensaio seria suficiente para provocar alterações significativas da composição química da liga de brasagem, em resultado da alteração dos coeficientes de difusão do titânio no níquel e do níquel no titânio. Os resultados obtidos neste trabalho comprovam estas suposições.

Na figura 68 encontra-se indicada a natureza das fases que constituem as camadas de reacção formadas na liga Tini 67, em resultado dos ensaios realizados abaixo da respectiva temperatura de solidus. A natureza das fases foi estimada tendo em consideração a composição química de cada camada e a análise do diagrama de equilíbrio Ti-Ni, que se encontra representado na figura 69.

Mediante a análise do diagrama de equilíbrio Ti-Ni, verifica-se que a composição da camada de reacção formada em resultado do ensaio efectuado a 600°C se situa no domínio bifásico $Ti_2Ni + TiNi_3$. No entanto, as análises químicas efectuadas nesta camada são, em virtude da sua diminuta espessura, afectadas pela interacção das zonas circundantes, as folhas de titânio e de níquel, com composições químicas

substancialmente diferentes da camada. Assim, o grau de incerteza é demasiado elevado para se poder *arriscar* uma previsão para a constituição desta camada com base na análise por EDS. É possível que a camada de reacção formada em resultado deste ensaio corresponda ao estágio embrionário das camadas detectadas junto às folhas de titânio e/ou junto à folha de níquel após o ensaio a 750°C.

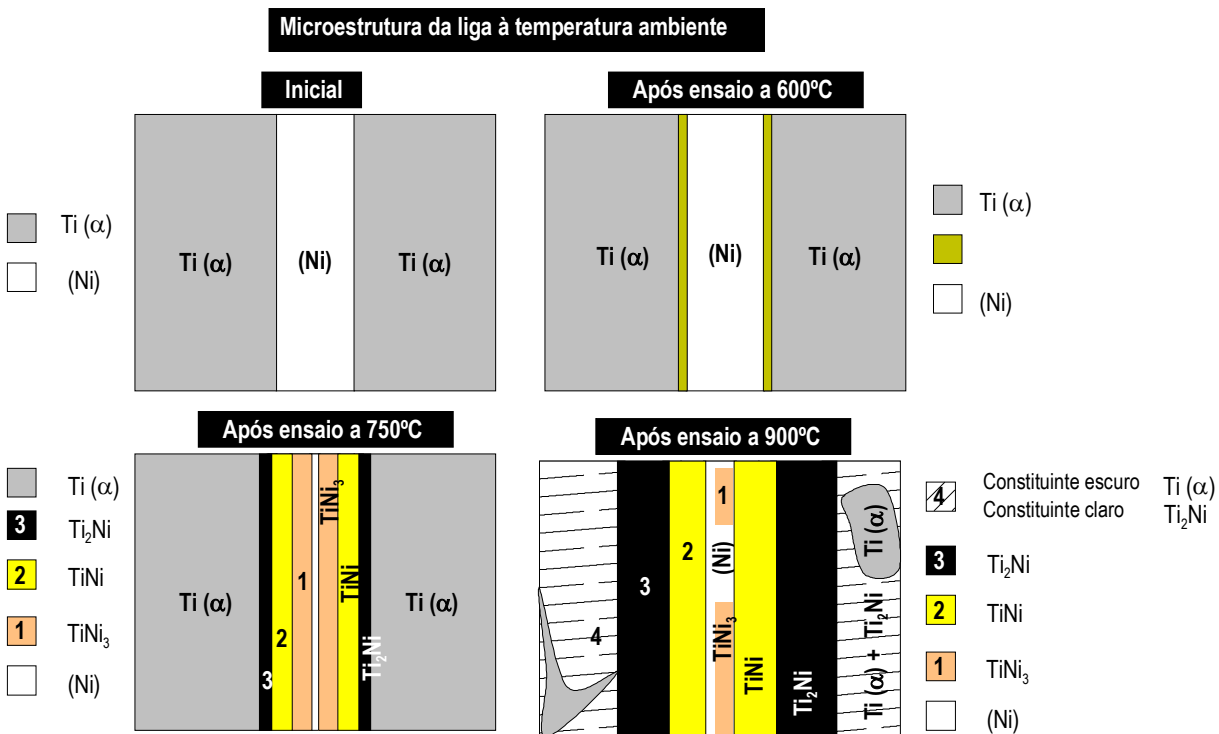


Figura 68 - Possível constituição, à temperatura ambiente, das camadas de reacção formadas na liga de brasagem após os ensaios efectuados abaixo da temperatura de solidus.

As três camadas formadas após o ensaio efectuado a 750°C aparentam ser monofásicas e deverão ser constituídas por $TiNi_3$ (camada 1), $TiNi$ (camada 2) e Ti_2Ni (camada 3). Excepção feita à camada constituída por $TiNi$, a liga apresenta após este ensaio a sequência de todas as fases estáveis à temperatura ambiente, indicadas no diagrama de equilíbrio Ti-Ni: $Ti(\alpha)$ - Ti_2Ni - $TiNi_3$ - (Ni). De facto, o diagrama de equilíbrio indica que o domínio de estabilidade do composto $TiNi$ está compreendido entre 1310 e 630°C. No arrefecimento, este composto decompõe-se, em resultado da reacção eutectóide a 630°C, numa mistura constituída por Ti_2Ni e por $TiNi_3$. No entanto, a ocorrência desta decomposição não é consensual [24]. No caso desta transformação ocorrer em condições de equilíbrio, a detecção de uma

camada constituída por TiNi, composto que em condições de equilíbrio não seria estável à temperatura ambiente, indica que as variáveis de processamento utilizadas neste estudo, nomeadamente a velocidade de arrefecimento, não possibilitaram a sua decomposição.

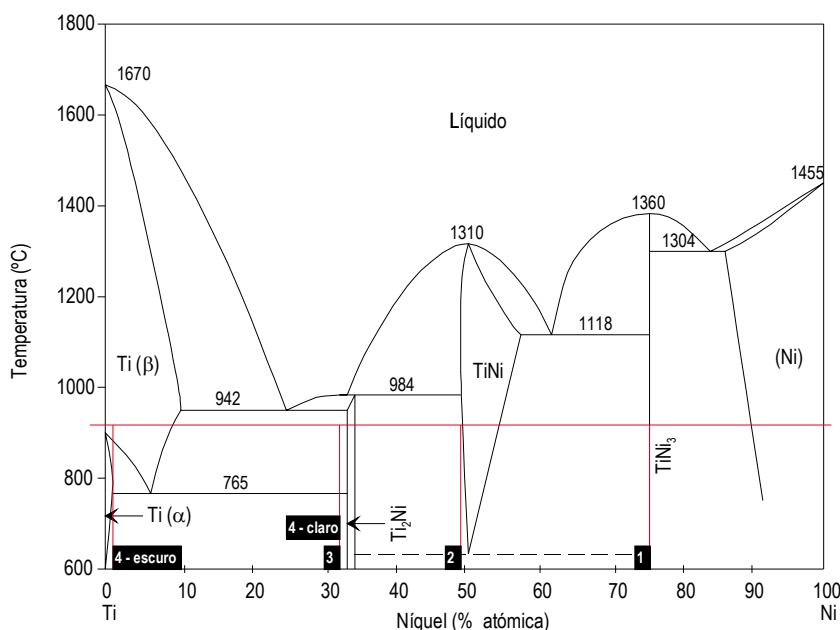


Figura 69 - Diagrama de equilíbrio Ti-Ni [24], onde se indica a composição das camadas de reacção detectadas após o ensaio efectuado a 900°C com tempo de estágio nulo.

As camadas **1**, **2** e **3** detectadas após o ensaio a 900°C apresentam a mesma constituição que as detectadas após o ensaio a 750°C, TiNi₃, TiNi e Ti₂Ni, respectivamente. A camada **4**, de estrutura lamelar, deverá ser composta por uma mistura de Ti (α) (constituente escuro) e de Ti₂Ni (constituente claro). Atendendo ao diagrama de equilíbrio Ti-Ni, esta camada resulta da decomposição, no arrefecimento, de uma solução sólida de níquel no Ti (β), ao sofrer a reacção eutectóide a 765°C.

A camada de reacção (77,3Ti-21,5Al-0,3Ni-0,2Cr-0,7Nb) formada junto à liga γ -TiAl após o estágio de 15 minutos a 900°C, deverá ser constituída por α_2 -Ti₃Al, uma vez que o somatório das concentrações em titânio e alumínio representa quase 99 % da sua composição e a relação Ti:Al é aproximadamente igual a 3,6 (segundo o

diagrama de equilíbrio Ti-Al, o composto α_2 -Ti₃Al é estável a 500°C para relações Ti:Al compreendidas entre aproximadamente 1,8 e 4).

A partir da análise dos resultados dos ensaios efectuados e do diagrama de equilíbrio Ti-Ni é possível inferir as transformações sofridas pela liga, extrapolando os resultados até temperaturas suficientemente elevadas para promover a formação de um líquido. Na figura 70, essas transformações encontram-se representadas esquematicamente.

Durante todo o processo, a interdifusão de titânio e níquel tende a atenuar o gradiente de composição existente na liga de brasagem, regendo a maioria das transformações sofridas pela liga. O aumento da temperatura incrementa a mobilidade atômica o que se traduz por uma diminuição do gradiente de concentração existente entre as *folhas* de titânio e a de níquel, devido à interdifusão de titânio e níquel na liga de brasagem (figura 70 b). Inicialmente, forma-se uma solução sólida de níquel no Ti (α) e outra de titânio no níquel. O aumento da temperatura conduz a um aumento do teor em soluto bem como a um alargamento da região a que se estende cada uma das soluções sólidas. Uma vez atingidos os limites de solubilidade, inicia-se a precipitação de compostos intermetálicos Ti-Ni, que se distribuem em camadas monofásicas, localizadas entre as *folhas* de titânio e a de níquel (figura 70 c).

A 750°C a liga será provavelmente constituída, do centro para a periferia, pela seguinte sequência de camadas: (Ni) - TiNi₃ - TiNi - Ti₂Ni - Ti (α). A partir de 765°C torna-se viável a formação de uma camada de Ti (β), localizada entre a camada constituída por Ti₂Ni e o Ti (α) (figura 70 d). Esta camada poderá resultar da reacção eutectóide entre estas duas fases a 765°C, bem como de terem sido excedidos os limites de solubilidade do níquel no Ti (α) ou do titânio no Ti₂Ni. A 882°C, o Ti (α) remanescente sofre a transformação alotrópica $\alpha \rightarrow \beta$, passando a estrutura cristalina do titânio de hexagonal compacta a cúbica de corpo centrado.

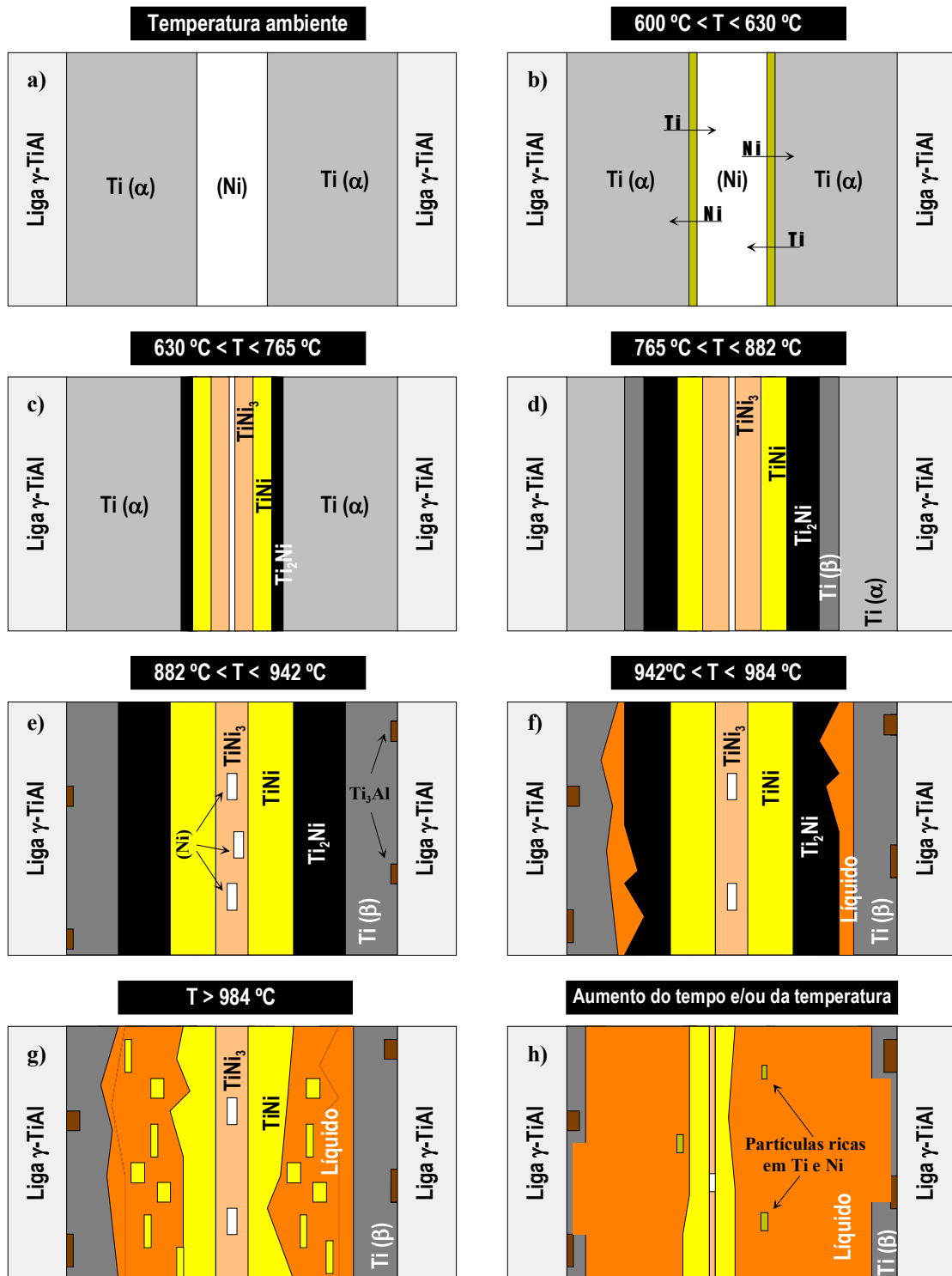


Figura 70 - Representação esquemática de possíveis transformações sofridas pela liga de brasagem, no decorrer do aquecimento até à formação do líquido.

A partir de 900°C é evidente a incorporação de alumínio na liga de brasagem, nos pontos onde existe um contacto mais íntimo entre a liga de brasagem e a liga γ -TiAl. Após ter atingido o limite de solubilidade no titânio, o alumínio em excesso

combina-se com o titânio, originando a formação de α_2 -Ti₃Al. Esta interacção entre o alumínio da liga γ -TiAl e a liga de brasagem é o primeiro passo para que ocorra a ligação que, deste modo, numa primeira fase, ocorre por difusão no estado sólido (figura 70 e). A esta temperatura, a quase totalidade do níquel já reagiu com o titânio e deu origem a compostos intermetálicos.

Acima de 942°C pode iniciar-se a formação do primeiro líquido, localizado entre a camada de Ti₂Ni e o Ti (β) (figura 70 f). A formação deste líquido poderá resultar da reacção eutética Ti (β) + Ti₂Ni \leftrightarrow L. É provável que exista um gradiente de composição química no líquido, já que este deverá ser mais rico em titânio do lado adjacente ao Ti (β) comparativamente ao lado adjacente à camada de Ti₂Ni.

O líquido assim formado, cuja composição é muito semelhante à da liga de brasagem, começa a dissolver material das camadas adjacentes incorporando titânio e níquel, *avanzando* simultaneamente para o centro e para a periferia da liga.

Considerando que as condições são relativamente próximas das de equilíbrio, a partir do momento em que o primeiro líquido se forma, só poderão existir as seguintes interfaces (ver figura 69): (Ni) / TiNi₃ / TiNi / Ti₂Ni / líquido / Ti (β) entre 942 e 984°C, e (Ni) / TiNi₃ / TiNi / líquido / Ti (β) entre 984 e 1118°C, em que / simboliza interface.

O diagrama de equilíbrio Ti-Ni indica que o composto Ti₂Ni deixa de ser estável acima de 984°C, decompondo-se numa mistura constituída por líquido e TiNi. Desta forma prevê-se que até 984°C, o líquido em *expansão* permaneça sempre compreendido entre a camada de Ti₂Ni e o Ti (β) até chegar ao centro da liga de brasagem ou entrar em contacto com a liga γ -TiAl. A 984°C, caso a liga ainda não se encontre toda no estado líquido e se ainda existir a camada constituída por Ti₂Ni, esta decompor-se-á numa mistura composta por líquido e partículas de TiNi, em resultado da reacção peritética Ti₂Ni \leftrightarrow L + TiNi. Assim, a partir de 984°C, em condições de equilíbrio, as únicas interfaces estáveis do tipo sólido / líquido serão as seguintes: TiNi / líquido / Ti (β) (figura 70 g). Note-se, no entanto, que segundo

indicação do fornecedor, a temperatura de liquidus da liga de brasagem é 980°C, pelo que, se a velocidade de aquecimento utilizada for suficientemente lenta, a 984°C já não deverá existir nenhuma fase sólida.

Refira-se finalmente que as interfaces sólido / sólido e sólido / líquido não deverão ser tão lineares como se representa na figura 70; a interface Ti_2Ni / líquido deverá ser mais irregular, e o mesmo deverá acontecer com as restantes. Este pressuposto é confirmado pela microestrutura da liga de brasagem à temperatura ambiente após os ensaios efectuados. É também provável que se encontrem dispersas no seio do líquido partículas ricas em titânio e níquel, possivelmente com uma estequiometria próxima da do Ti_2Ni ou do $TiNi$ (figura 70 h), devido à velocidade de aquecimento não ser suficientemente lenta para possibilitar a sua total dissolução no líquido; o próprio líquido não deverá atingir uma composição química homogénea. Assim, é plausível que em resultado do processo de ligação se observem zonas ricas em níquel e em titânio dispersas na interface; estas zonas tiveram por origem fases formadas durante o aquecimento que não chegaram a ser dissolvidas durante o ciclo térmico de brasagem. Com o aumento da espessura da liga de brasagem, e com a diminuição da mobilidade atómica e do tempo para que ocorra interdifusão na liga de brasagem (processamento efectuado a temperaturas mais baixas, com tempos de estágio mais curtos e com velocidades de aquecimento mais elevadas), as probabilidades das interfaces formadas apresentarem zonas com esta génese aumentam.

Ao entrar em contacto com a liga γ -TiAl, o líquido começa a dissolvê-la, incorporando titânio, alumínio, crómio e nióbio. É provável que as primeiras *pontes* de ligação formadas por difusão no estado sólido também sejam dissolvidas, uma vez que consistem em α_2-Ti_3Al , a mesma fase de um dos constituintes da liga γ -TiAl.

A composição química do líquido altera-se por incorporação dos elementos da liga γ -TiAl e eventualmente dos elementos da liga de brasagem (titânio e níquel). Ao serem excedidos os limites de solubilidade de alguns destes elementos no líquido, inicia-se a formação de diversos compostos (constituente escuro (E_1 , E_2 e E_3) e

constituente claro), distribuídos pelas duas camadas de reacção (A e B) que constituem as interfaces. A natureza destes produtos de reacção será a seguir discutida.

Os resultados apresentados sobre a composição química dos diferentes constituintes formados na interface (tabela 20) indicam que o constituinte escuro é essencialmente constituído por titânio e alumínio; o somatório dos teores destes elementos é superior a 90 % no constituinte E_1 e superior a 96,5 % nos constituintes E_2 e E_3 . Por outro lado, a razão Ti:Al está compreendida entre 1,8 e 1,9 no constituinte E_1 , entre 1,8 e 3 no constituinte E_2 e é igual a 1,2 no constituinte E_3 . Segundo o diagrama de equilíbrio Ti-Al (ver figura 71), os compostos α_2 -Ti₃Al e γ -TiAl são estáveis, a 500°C, para razões Ti:Al compreendidas aproximadamente entre 1,8 e 4 (Ti₃Al), e entre 0,8 e 1 (TiAl). Dada a proximidade entre as relações calculadas a partir do diagrama de equilíbrio Ti-Al, e as dos constituintes escuros, é provável que o constituinte E_2 corresponda ao composto α_2 -Ti₃Al, cuja presença é indicada pelas análises de DRX, e o constituinte E_3 ao composto γ -TiAl. Relativamente ao constituinte E_1 , embora a relação Ti:Al esteja compreendida dentro do intervalo de estabilidade do composto α_2 -Ti₃Al, definido pelo diagrama de equilíbrio Ti-Al, os teores relativamente elevados em crómio e nióbio, elementos estabilizadores de β , sugerem que este também possa consistir na fase B2. Esta suposição é suportada pela composição semelhante do constituinte E_1 (essencialmente para as ligações processadas a 1000, 1050 e 1100°C) e a da fase B2, detectada, à temperatura ambiente, numa liga γ -TiAl [87] de composição semelhante à utilizada neste trabalho. No entanto, como já foi anteriormente referido, é impossível, com as técnicas de análise utilizadas neste trabalho, determinar se este constituinte consiste na fase α_2 ou na fase B2.

Dado que o constituinte claro é essencialmente constituído por titânio, níquel e alumínio, o diagrama de equilíbrio ternário Ti-Ni-Al pode fornecer indicações valiosas quanto à natureza deste constituinte. A secção isotérmica a 750°C deste diagrama, representada na figura 72, pode providenciar uma boa aproximação das condições de equilíbrio à temperatura ambiente, uma vez que abaixo desta temperatura não se verifica nenhuma reacção invariante [90]. Assim, é legítimo

partir do princípio que todas as fases indicadas nesta secção são estáveis à temperatura ambiente, sendo de esperar apenas uma ligeira alteração dos limites de solubilidade.

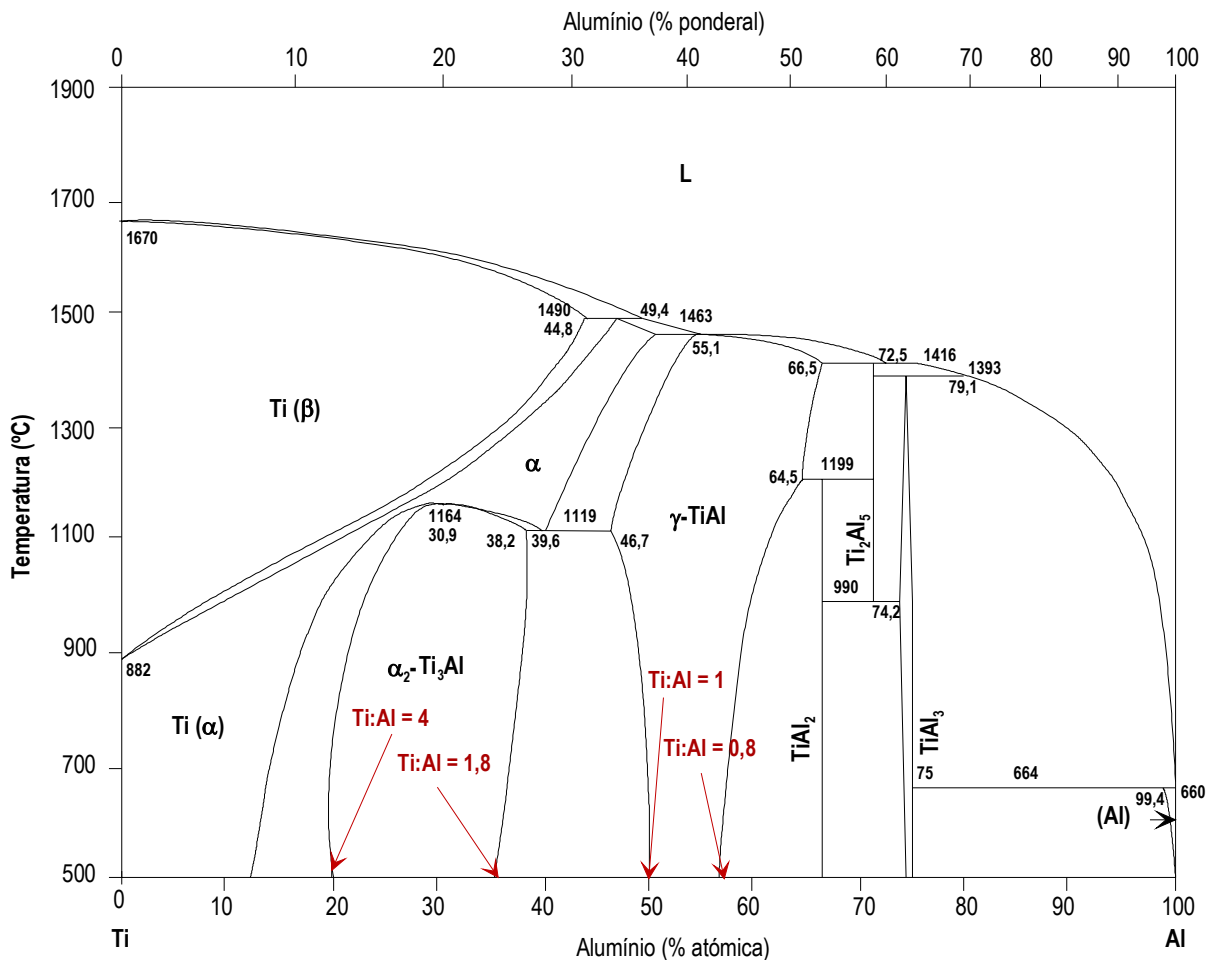


Figura 71 - Diagrama de equilíbrio Ti-Al, onde se indicam os valores das fracções atómicas Ti:Al entre os quais os compostos α_2 -Ti₃Al e γ -TiAl são estáveis. Adaptado de [24].

Marcando na secção isotérmica os pontos correspondentes às composições do constituinte claro, verifica-se que todos eles, embora situados em domínios polifásicos, estão próximos do domínio de estabilidade do composto TiNiAl. O constituinte claro da camada B, quando o processamento é efectuado a 1000°C, é o mais pobre em alumínio e o mais rico em níquel de todos os constituintes detectados nas interfaces. Este facto deverá resultar de, durante este ciclo térmico de brasagem, ter sido menor a difusão de alumínio da liga γ -TiAl para a interface e a de níquel em direcção à liga γ -TiAl, uma vez que estas ligações foram processadas à menor das temperaturas utilizadas neste estudo. Com o aumento da

temperatura de processamento, esta diferença na composição do constituinte claro atenua-se, tendendo para um valor estável (próximo de 40 % Al). De facto, para as ligações processadas a 1150 e a 1200°C, o constituinte claro apresenta praticamente a mesma composição química em toda a interface, sendo também mais rico em alumínio que o detectado para as ligações processadas a temperaturas mais baixas.

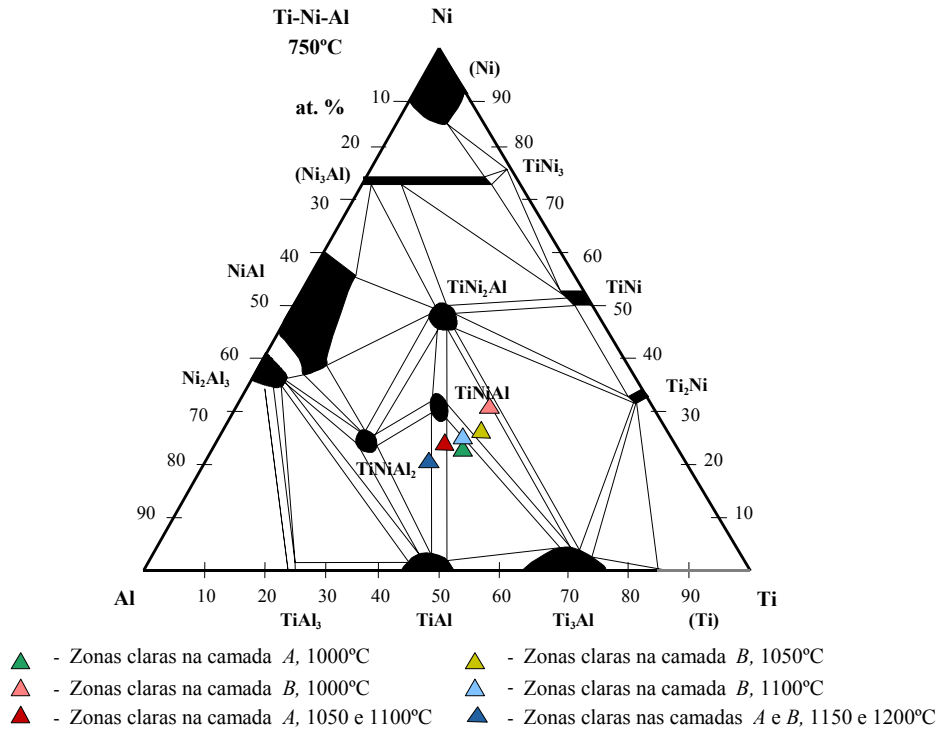


Figura 72 - Secção isotérmica a 750°C do diagrama de equilíbrio Ti-Ni-Al [90], onde se indicam, para todas as temperaturas de processamento estudadas, os pontos correspondentes à composição do constituinte claro.

A análise das imagens das interfaces obtidas por detecção de RT indica uma forte probabilidade do constituinte claro ser monofásico, uma vez que para uma determinada temperatura de processamento, o constituinte claro, na mesma camada de reacção, apresenta sempre a mesma tonalidade. Sendo as imagens de RT obtidas por contraste de número atómico, tonalidades diferentes indicariam composições químicas diferentes e consequentemente a possibilidade do constituinte claro ser composto por mais do que uma fase, mas tal não é observado nas imagens das interfaces.

Estamos, portanto, em face de duas informações potencialmente contraditórias: os pontos correspondentes às composições marcados na secção isotérmica indicam que o constituinte é polifásico, enquanto que as imagens deste constituinte, obtidas por detecção de RT, indicam que o constituinte é monofásico. No entanto, esta discrepância pode ser explicada se atendermos aos seguintes aspectos: (1) a análise química por EDS é semi-quantitativa e consequentemente, não traduz de forma exacta, mas sim aproximada, a composição química da zona analisada; (2) existe um volume de interacção associado à técnica de análise, pelo que a composição química de uma determinada zona virá sempre afectada pela composição das zonas circundantes; (3) o crómio e o nióbio, embora presentes em teores relativamente baixos, não estão a ser tomados em consideração na marcação das composições na secção isotérmica; (4) os pontos correspondentes às composições estão a ser marcados numa secção isotérmica a 750°C e não à temperatura ambiente; (5) as condições de processamento, embora próximas, não correspondem a condições de equilíbrio.

Desta forma, é provável que exista, qualquer que seja a zona da interface analisada, uma discrepância entre o resultado da análise por EDS e o ponto correspondente à composição química marcado na secção isotérmica. A discrepância poderá ser mais ou menos evidente, mais ou menos difícil de detectar, mas estará sempre presente porque resulta das técnicas de análise utilizadas. No entanto, a conjugação destas informações possibilita fazer uma estimativa do tipo de fase(s) que constituem a zona analisada.

Como já foi anteriormente referido, ao entrar em contacto com a liga γ -TiAl, o líquido começa a dissolvê-la e incorpora titânio, alumínio, crómio e nióbio. O titânio e o alumínio combinam-se preferencialmente, originando a formação de α_2 -Ti₃Al (constituinte escuro E₂). Simultaneamente, nas zonas em que o líquido é mais rico em crómio e nióbio forma-se o constituinte escuro E₁. Nestas zonas, o Ti (β) poderá ser estabilizado em virtude do efeito combinado dos teores em alumínio, crómio e nióbio. Deste modo, não é de excluir que à temperatura ambiente as zonas E₁ possam consistir na forma ordenada do titânio β , a fase B2.

Assim sugere-se que o constituinte E_1 possa corresponder à fase α_2 , tal como o constituinte escuro E_2 , ou à fase B2. Dado que o limite de solubilidade do níquel no Ti_3Al é relativamente baixo, como se pode verificar pela análise da secção isotérmica representada na figura 72, só uma quantidade reduzida de níquel será incorporada neste composto. A maioria do níquel será segregado, combinando-se com o titânio e com o alumínio que ainda não reagiram; o composto formado apresenta, à temperatura ambiente, uma composição próxima do $TiNiAl$ (constituente claro). As análises por DRX comprovam a formação deste composto na interface.

A camada **A** é constituída por uma mistura destes três compostos, apresentando frequentemente junto à liga γ -TiAl uma morfologia colunar para temperaturas de processamento compreendidas entre 1000 e 1100°C. Uma fina bainha, quase contínua, constituída essencialmente por α_2 - Ti_3Al (constituente escuro E_2), separa esta camada da camada **B**.

Se atendermos ao perfil de distribuição dos diferentes elementos através da interface, apresentado na figura 43, verifica-se que o valor da razão entre as fracções atómicas do titânio e do alumínio, aumenta na camada **A** no sentido da periferia para o centro da interface, aproximadamente de 1,7 para 2,9, mantendo-se sensivelmente igual a 2,6 na camada **B**. Verifica-se também que ao pico no perfil de distribuição do titânio está associado: (1) o mínimo dos perfis de distribuição do alumínio e do níquel; (2) o valor mais alto da razão entre fracções atómicas do titânio e do alumínio, aproximadamente igual a 2,9; (3) a zona da interface correspondente à *bainha* que separa as camadas **A** e **B**.

Assim, supõe-se que a formação de α_2 - Ti_3Al na zona da interface correspondente à *bainha* que separa as duas camadas resulta da concentração em titânio e do valor da razão Ti:Al serem aí os ideais para a formação deste composto.

Com o aumento da temperatura de processamento, aumentam os limites de solubilidade dos vários elementos no líquido bem como os respectivos coeficientes de difusão; a dissolução da liga γ -TiAl é mais intensa e o líquido torna-se mais rico

em titânio, alumínio, crómio e nióbio. Os gradientes de concentração do titânio e do alumínio tornam-se menos inclinados, pelo que aumenta a distância relativamente à superfície da liga γ -TiAl em que a razão Ti:Al atinge o valor próximo de 3 (formação da *bainha* de α_2 -Ti₃Al), originando o aumento da espessura da camada A. As interfaces tornam-se mais extensas e as partículas constituídas por α_2 -Ti₃Al coalescem significativamente, nomeadamente as localizadas na camada A, tornando-se também evidente o processo de segregação sofrido pelo níquel. De facto, embora na camada A seja detectado nas fronteiras de α_2 -Ti₃Al o constituinte claro, rico em níquel, a maioria deste constituinte encontra-se aglomerado junto à bainha que delimita a camada A da camada B.

Relativamente às propriedades mecânicas, a temperatura de processamento não tem uma influência marcante na dureza da camada A que se mantém compreendida entre cerca de 430 e 480 HV. Na camada B, a dureza do constituinte escuro (α_2 -Ti₃Al) aumenta de 460 para cerca de 570 HV, quando a temperatura de processamento aumenta de 1000 para 1050°C, mantendo sensivelmente este valor para as restantes temperaturas de brasagem. A dureza do constituinte claro (TiNiAl) desta camada mantém-se em cerca de 595 HV para as ligações processadas a 1000, 1050 e 1100°C, e aumenta para aproximadamente 845 HV quando o processamento é efectuado a 1150 e a 1200°C. As razões das variações do valor de dureza dos constituintes da camada B não são claras: variações no valor de dureza, da ordem de grandeza das detectadas, não podem ser explicadas unicamente pelas reduzidas alterações na composição química e na morfologia destes constituintes.

A partir de 1150°C, a quantidade de alumínio incorporada na interface possibilita a formação de γ -TiAl nalgumas zonas situadas na camada A (constituinte escuro E₃). Assim, a partir de 1150°C, o processamento de ligações γ -TiAl / γ -TiAl com tempos de estágio de 10 minutos, utilizando a liga de brasagem Tini 67 com uma espessura de cerca de 50 μ m, resulta na formação de interfaces que contêm os dois principais constituintes das ligas baseadas no composto intermetálico TiAl: as fases γ -TiAl e α_2 -Ti₃Al.

Note-se ainda que a porosidade e/ou falta de material detectadas nas zonas da interface localizadas junto às extremidades das ligações, para o processamento efectuado a 1000°C, deverá resultar da falta de fluidez da liga de brasagem a esta temperatura. Supõe-se que estando somente 20°C acima da temperatura de liquidus, a liga não esteja suficientemente fluida para preencher convenientemente todos os espaços vazios existentes entre as amostras, nomeadamente nas zonas situadas nas extremidades das ligações. Nestas zonas, por questões geométricas, a superfície de contacto entre as amostras é mais reduzida comparativamente às zonas centrais e, consequentemente, o volume associado aos espaços vazios é maior, logo de preenchimento mais difícil. Assim, nestas zonas, a fluidez inadequada da liga de brasagem origina a formação de poros e de zonas com falta de material.

As interfaces obtidas após brasagem são heterogéneas e apresentam composição química e microestrutura diferentes das do material de base. Como já foi anteriormente referido, é normalmente necessário sujeitar as ligações obtidas por brasagem por difusão a um tratamento térmico posterior, efectuado com o intuito de obter interfaces mais homogéneas, com composição química e microestrutura semelhantes às do material de base. No entanto, o tratamento térmico não deverá provocar alterações na microestrutura nem na composição química do material de base, sob pena de modificar as suas propriedades.

Chaturverdi *et al.* [76] trataram termicamente ligações entre a liga Ti-45Al-2Nb-2Mn + 0,8 (% volúmica) TiB₂ com uma estrutura totalmente lamelar, obtidas por brasagem por difusão mediante a utilização da liga de brasagem Ticuni. Foi efectuado um tratamento de homogeneização a 1020°C com a duração de uma semana, que possibilitou a dissolução das partículas de um composto intermetálico Ti-Al-Ni-Cu e originou interfaces constituídas por α_2 -Ti₃Al, γ -TiAl e por partículas de Ti (α). As ligações foram novamente tratadas termicamente a 1310°C durante 30 minutos de forma a *eliminar* as partículas de Ti (α). Apesar do tratamento térmico ter possibilitado alcançar os objectivos pretendidos, o estágio extremamente prolongado a 1020°C constitui uma forte penalização em termos de viabilidade económica.

No presente estudo, sabendo de antemão que o tratamento térmico ideal não seria economicamente viável, tentou estabelecer-se uma solução de compromisso, mediante a realização de tratamentos com tempos de estágio mais curtos mas que promovessem, simultaneamente, a dissolução de grande parte das partículas de TiNiAl e a formação de interfaces essencialmente compostas pelos constituintes da liga γ -TiAl.

As ligações processadas a 1050 e a 1150°C foram seleccionadas para os tratamentos térmicos. A escolha recaiu sobre estas duas temperaturas de brasagem em virtude de:

- As interfaces resultantes do processamento efectuado a 1000°C apresentarem zonas com porosidade e/ou falta de material, localizadas perto das extremidades das ligações, indicando que esta temperatura de brasagem não é apropriada para o processamento de ligações, facto que ditou a sua exclusão;
- As ligações processadas a 1050 e 1100°C apresentarem interfaces sãs, com microestrutura, dureza e composição química semelhantes. De entre estas duas temperaturas de brasagem escolheu-se a menor;
- As ligações processadas a 1150 e a 1200°C, apresentarem interfaces semelhantes e, relativamente às processadas a 1050 e 1100°C, compostas por um constituinte adicional que consiste provavelmente no composto γ -TiAl. De entre estas seleccionou-se de novo a temperatura mais baixa.

Estas opções têm como objectivo seleccionar duas temperaturas que aparentam ser adequadas para o processamento das ligações e que, adicionalmente, induzem a formação de interfaces com características diferentes. As ligações processadas a estas duas temperaturas de brasagem foram sujeitas, como já foi referido, a três tratamentos térmicos diferentes, efectuados a: (1) 1250°C, durante 240 minutos; (2) 1350°C, durante 30 minutos; (3) 1400°C, durante 30 minutos.

A natureza dos constituintes formados nas interfaces após tratamento térmico, assim como a das alterações microestruturais resultantes dos tratamentos efectuados, serão seguidamente discutidas.

No decorrer do tratamento térmico, a difusão das espécies atômicas presentes na interface e na liga γ -TiAl, provoca, em termos globais, uma diminuição do gradiente de composição química na interface bem como entre esta e a liga γ -TiAl. As interfaces tornam-se mais ricas em alumínio, cromo e nióbio e mais pobres em titânio e níquel. Além disso, e independentemente do tratamento térmico efectuado, as interfaces consistem numa mistura composta pelos mesmos cinco constituintes.

Considerando a composição química dos constituintes 2, 3, 4 e 5 e os diagramas de equilíbrio Ti-Al e Ti-Ni-Al, é provável que estes constituintes consistam nos compostos γ -TiAl (2), α_2 -Ti₃Al (3 e 4) e TiNiAl (5), pelas razões já expostas na discussão da natureza dos produtos de reacção formados nas interfaces após brasagem. Destes compostos só o γ -TiAl e o α_2 -Ti₃Al são detectados nas superfícies de fractura pelas análises por DRX; a dissolução quase total do TiNiAl induzida pelo tratamento térmico impede a sua detecção por este método. Relativamente ao constituinte 1 com estrutura lamelar, verifica-se que a sua composição química (54,2Ti-41,3Al-0,9Ni-1,9Cr-1,8Nb), se assemelha à dos grãos lamelares da liga γ -TiAl (54,1Ti-42,0Al-2,2Cr-1,7Nb) constituídos pelas fases γ -TiAl e α_2 -Ti₃Al; sendo assim é de supor que o constituinte 1 seja composto por lamelas de γ e α_2 .

A análise dos diagramas de equilíbrio Ti-Al e Ti-Ni-Al permite também inferir algumas das transformações que o tratamento térmico provoca aos principais constituintes detectados nas interfaces após brasagem (α_2 -Ti₃Al e TiNiAl).

Atendendo ao diagrama de equilíbrio Ti-Al verifica-se que o composto α_2 -Ti₃Al não é estável acima de 1184°C. Tendo em consideração a relação Ti:Al dos constituintes 3 e 4 (α_2 -Ti₃Al) e o diagrama de equilíbrio Ti-Al, verifica-se que, a 1250°C, o Ti (α) é a fase estável, enquanto que a 1350°C e a 1400°C a fase estável é o Ti (β) (ver figura 73). Assim, depreende-se que as partículas de α_2 -Ti₃Al formadas nas interfaces após o processamento das ligações, se transformaram no decorrer dos tratamentos térmicos: no aquecimento, para o tratamento efectuado a 1250°C, estas partículas sofreram a transformação $\alpha_2 \rightarrow \alpha$, enquanto que para os tratamentos efectuados a 1350 e a 1400°C sofreram a sequência de transformações

$\alpha_2 \rightarrow \alpha \rightarrow \beta$. No arrefecimento parte destas partículas sofreram as sequências inversas das transformações acima referidas, enquanto que outras sofreram a reacção eutectóide a 1190°C, como posteriormente será discutido.

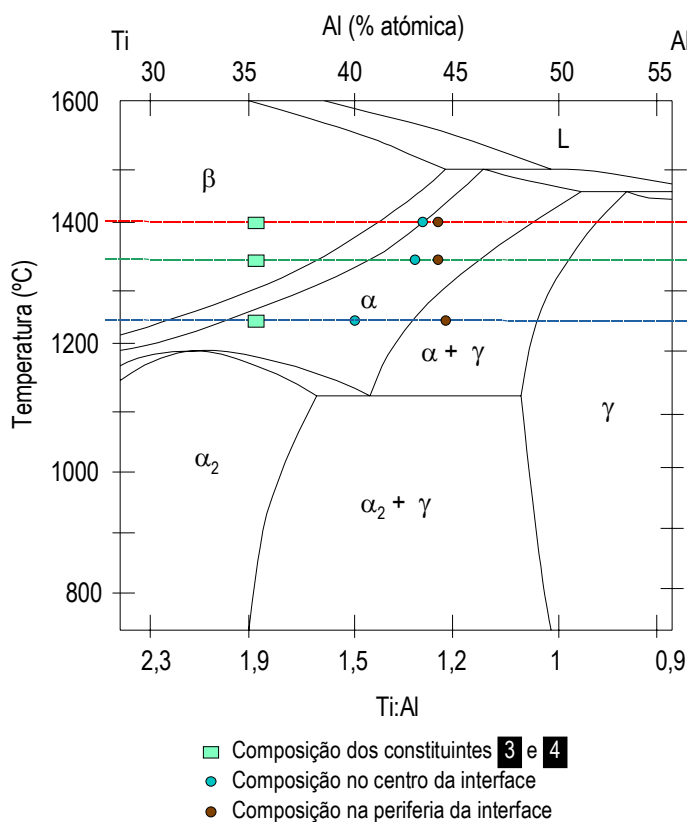


Figura 73 - Secção do diagrama de equilíbrio Ti-Al, indicando a relação Ti:Al das zonas periféricas e centrais das interfaces bem como a dos constituintes 3 e 4, para os diferentes tratamentos térmicos efectuados.

A dissolução da maioria das partículas constituídas por TiNiAl é uma das principais consequências dos tratamentos térmicos. Estas partículas (constituente 5) apresentam-se dispersas essencialmente nas fronteiras dos restantes constituintes após tratamento térmico. Mediante a análise das secções isotérmicas a 1227 e a 1327°C do diagrama de equilíbrio Ti-Ni-Al (figura 74), verifica-se que a fase estável na gama de composições correspondente a estas partículas é um líquido. Assim, a análise do diagrama de equilíbrio Ti-Ni-Al indica que para qualquer dos tratamentos efectuados, ocorreu a formação de um líquido em resultado da fusão das partículas que, à temperatura ambiente, correspondiam ao composto TiNiAl. Supõe-se que este líquido dissolve parte das partículas de Ti (α) e/ou de Ti (β), incorporando titânio, alumínio, cromo, nióbio e níquel. Ao serem excedidos os limites de

solubilidade no líquido pode formar-se γ -TiAl bem como (Ti). De facto, o diagrama de equilíbrio Ti-Ni-Al indica que estas 3 fases (líquido, γ -TiAl e (Ti)) podem coexistir entre 1227 e 1327°C. Apesar de não existir nenhuma secção isotérmica a temperatura superior a 1327°C, é legítimo admitir que estas três fases continuem a coexistir a 1400°C. Assim, parte do γ -TiAl (constituente 2) detectado nas interfaces após tratamento térmico deve resultar das transformações acima descritas. A solidificação do líquido remanescente origina, à temperatura ambiente, TiNiAl. Note-se ainda que as secções isotérmicas a 1227 e a 1327°C do diagrama de equilíbrio Ti-Ni-Al indicam que, contrariamente ao Ti (β), o Ti (α) não é estável a estas temperaturas. Por seu turno, o diagrama de equilíbrio Ti-Al indica que ambas as fases são estáveis. Em face desta contradição optou-se por não especificar a forma alotrópica do titânio, considerando-se apenas que a fase em equilíbrio com o líquido e com o composto γ -TiAl consiste na solução sólida (Ti).

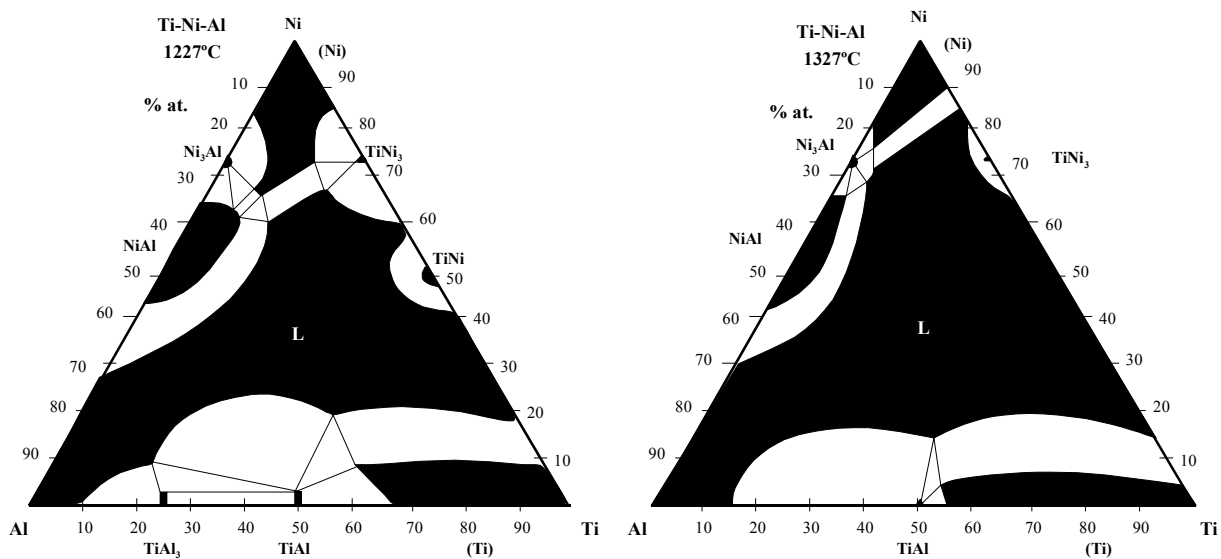


Figura 74 - Secções do diagrama de equilíbrio Ti-Ni-Al a 1227 e a 1327°C [90].

Outra das características marcantes das interfaces após tratamento térmico é a formação do constituinte 1 com estrutura lamelar que, contrariamente aos restantes, não é detectado nas interfaces resultantes do processamento das ligações por brasagem. Este constituinte resulta da decomposição do Ti (α) no arrefecimento, ao sofrer, a 1119°C, a reacção eutectóide $\text{Ti} (\alpha) \rightarrow \alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al} + \gamma\text{-TiAl}$ (ver figura 71). Resta apurar porque se forma este constituinte unicamente no centro da interface quando o tratamento térmico é efectuado a 1250°C, e não por

toda a interface como se verifica para os tratamentos efectuados a 1350 e a 1400°C.

Nas ligas γ -TiAl, as estruturas totalmente lamelares são obtidas mediante recozimento efectuado no domínio α , seguido de arrefecimento lento (arrefecimento realizado dentro do forno com a fonte de aquecimento desligada). Por exemplo, para a liga Ti-48Al, o recozimento a 1400°C provoca a formação deste tipo de estrutura [28]. Assim, a formação de uma extensa zona no centro da interface essencialmente composta por um constituinte com estrutura lamelar, deverá resultar de, a 1250°C, a composição química global nessa zona se situar no domínio α , ser próxima da composição eutectóide (ver figura 73), e do arrefecimento das amostras até à temperatura ambiente ter sido efectuado a uma velocidade suficientemente lenta (neste estudo, inferior a 3°C.min⁻¹). Nas restantes zonas da interface, mais ricas em alumínio, a composição química global deverá estar situada no domínio $\alpha + \gamma$. Nessas zonas, a interface consiste numa mistura entre os constituintes 2, 3, 4 e 5, mais especificamente, numa mistura de grãos monofásicos de γ -TiAl e de α_2 -Ti₃Al, nas fronteiras dos quais se encontram dispersas pequenas partículas de TiNiAl. Note-se que o diagrama de equilíbrio indicado na figura 73 não tem em consideração o efeito dos teores em crómio, nióbio (elementos estabilizadores de β) e níquel na alteração dos pontos críticos; o somatório dos teores destes elementos através das interfaces varia entre 4 e 6,5 % (ver figura 75). Dada a impossibilidade de aferir o efeito destes elementos nos domínios de estabilidade das diferentes fases indicadas no diagrama, admitiu-se que teores relativamente baixos detectados nas interfaces não promovem alterações significativas no diagrama; no entanto, fica aqui a chamada de atenção para o facto.

O diagrama de equilíbrio Ti-Al pode, tal como para o tratamento efectuado a 1250°C, ajudar a explicar a formação das microestruturas observadas após os tratamentos a 1350 e 1400°C. Como se pode observar na figura 73, a 1350°C a composição na região periférica da interface deverá estar situada no domínio α , o que explica a formação da estrutura essencialmente lamelar na periferia da interface (junto à liga γ -TiAl). Esta estrutura torna facilmente distinguível a zona

de transição entre a interface e a liga γ -TiAl, uma vez que esta última possui uma estrutura diferente. Embora se tenha considerado esta zona como fazendo parte da interface, é provável que corresponda a uma zona da liga γ -TiAl empobrecida em alumínio, resultante da difusão deste elemento da liga intermetálica para a interface durante o tratamento térmico. Assim, a composição média da liga nesta zona foi deslocada para a esquerda, situando-se a 1350°C no domínio α ; o arrefecimento lento desde o domínio α resulta na formação de uma estrutura lamelar.

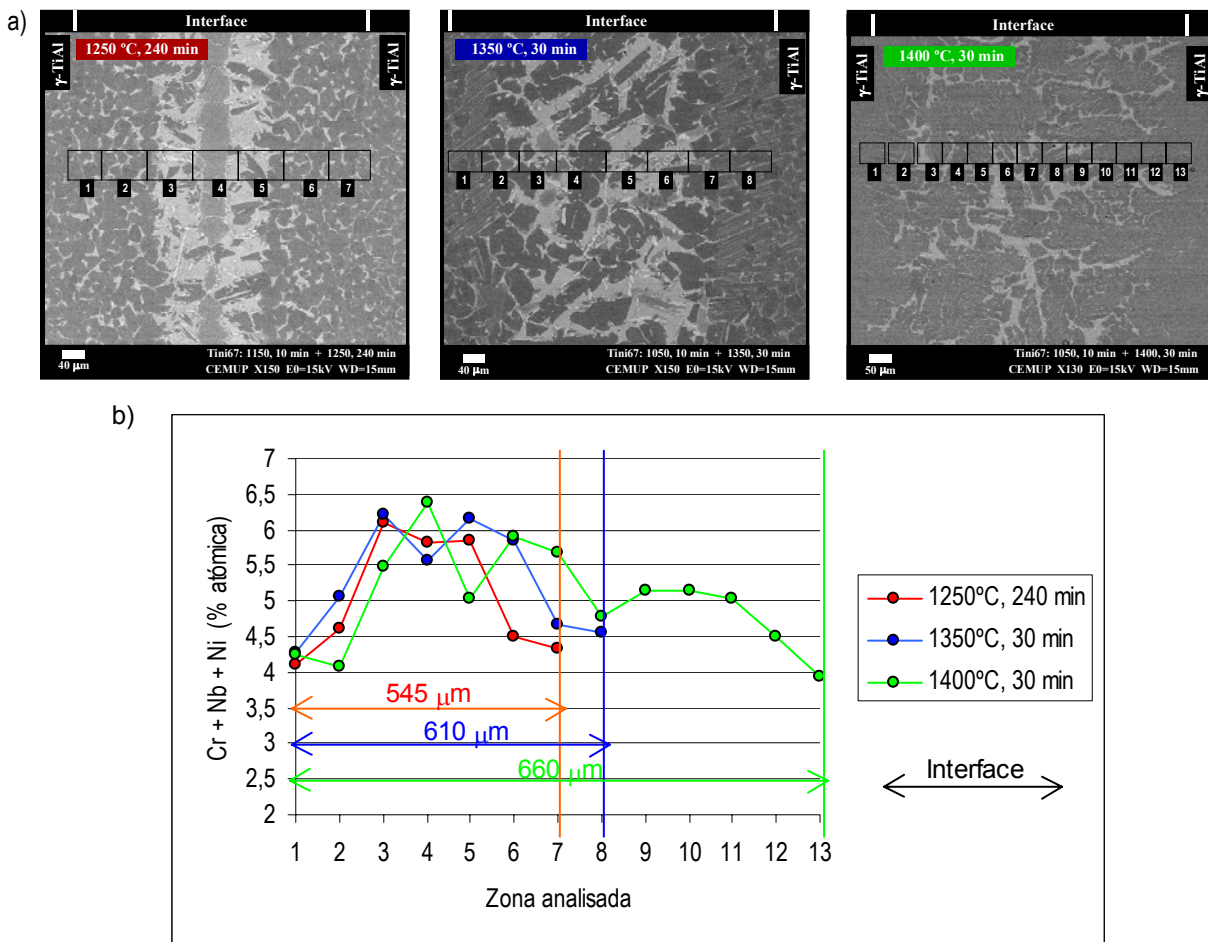


Figura 75 - Variação, através da interface, do somatório dos teores em Cr, Nb e Ni, após os diferentes tratamentos térmicos efectuados. a) Imagens das interfaces onde se encontram indicadas as zonas analisadas para a determinação dos perfis de composição; b) Perfil de composição (Cr + Nb + Ni) da interface após tratamento térmico.

Nas restantes zonas da interface, o tratamento efectuado no domínio α resulta na formação de uma microestrutura composta pelos cinco constituintes. A microestrutura consiste numa mistura de grãos monofásicos de α_2 e de γ , de grãos lamelares constituídos por α_2 e γ (o constituinte lamelar corresponde a zonas em que, a 1119°C, os grãos de α tinham uma composição próxima da eutectóide) e de finas partículas de TiNiAl dispersas nas fronteiras dos restantes constituintes.

Finalmente a 1400°C, a composição média de todas as zonas da interface deverá estar localizada na vizinhança das linhas de solvus entre o domínio $\alpha + \beta$ e os domínios monofásicos α e β . O tratamento efectuado a esta temperatura resulta na formação em toda a interface de uma mistura que, embora composta pelos cinco constituintes, consiste maioritariamente no constituinte lamelar. Comparativamente aos restantes tratamentos, o tamanho das partículas deste constituinte aumentou visivelmente, acontecendo o inverso ao tamanho das partículas de TiNiAl. Este tratamento modifica de forma radical a estrutura inicial da liga γ -TiAl. A alteração da microestrutura da liga γ -TiAl, de maioritariamente duplex para totalmente lamelar, deverá resultar do tratamento térmico ter sido efectuado a uma temperatura superior à temperatura de transição para o domínio α (temperatura designada por α *transus*). Esta suposição baseia-se no estudo realizado por Hu e Botten [88], segundo o qual a temperatura α *transus* para a liga Ti-48Al-2Cr-2Nb é cerca de 1365°C; dada a proximidade entre a composição da liga Ti-48Al-2Cr-2Nb e a da liga Ti-47Al-2Cr-2Nb utilizada no presente estudo, é razoável admitir que a liga foi sujeita a um recozimento no domínio α , em resultado do tratamento térmico efectuado a 1400°C.

Estas modificações microestruturais traduzem-se quer por uma diminuição da dureza “média” da interface com uma aproximação aos valores típicos da liga γ -TiAl (ver tabela 24) quer por uma alteração do modo de propagação das fissuras induzidas nos ensaios de corte. De facto, a fissuração em amostras não tratadas está limitada à camada **B** enquanto que após tratamento térmico, que induz a dissolução desta camada frágil, as fissuras se iniciam no centro da interface mas podem progredir pela liga γ -TiAl. Isto indicia uma aproximação da tenacidade da interface à do intermetálico.

Em resumo e comparando os tratamentos térmicos efectuados, verifica-se que:

- O tratamento a 1400°C não é recomendável por alterar a microestrutura da liga γ -TiAl;
- Os tratamentos efectuados a 1250 e a 1350°C não alteram a microestrutura nem a composição química da liga γ -TiAl, embora resultem na formação de interfaces substancialmente mais extensas que as obtidas após brasagem;
- As ligações tratadas termicamente a 1250 e a 1350°C resultam na formação de interfaces compostas pelos mesmos constituintes, mas apresentam microestruturas diferentes;
- A dissolução do constituinte composto por TiNiAl, um dos objectivos dos tratamentos térmicos efectuados, embora significativa, não é total após qualquer dos tratamentos;
- O tratamento térmico a 1350°C durante 30 minutos, comparativamente ao efectuado a 1250°C durante 240 minutos, consiste num ciclo térmico mais curto (é realizado em cerca de 80 % do tempo do efectuado a 1250°C) e promove uma dissolução mais intensa das partículas de TiNiAl;
- Estes tratamentos devem ser vistos como uma etapa do processo de ligação, e não apenas como tratamentos aplicados aos componentes ligados, já que induzem sempre uma fusão parcial da interface.

4.2. Sistema γ -TiAl / Ticuni / γ -TiAl

Os princípios adoptados para a escolha de temperatura máxima dos ensaios efectuados abaixo da temperatura de solidus da liga Ticuni foram semelhantes aos dos ensaios efectuados com a liga Tini 67. Depois de analisar o diagrama de equilíbrio Ti-Ni-Cu, optou-se por efectuar ensaios a 700 e a 800°C, temperaturas entre as quais ocorre neste sistema a reacção invariante $\text{Ti}_2\text{Cu} + (\text{Ti}) \leftrightarrow \text{Ti}_2\text{Ni} + (\text{Ti})$ (780°C). Efectuaram-se também ensaios a 900°C, temperatura ligeiramente inferior à da reacção eutética $\text{L} \leftrightarrow \text{TiCu} + \text{Ti}_2\text{Ni} + (\text{Ti})$ que ocorre a 910°C, com dois tempos de estágio: 0 ou 15 minutos.

Na figura 76 encontra-se indicada a natureza das fases que constituem as camadas de reacção formadas na liga Ticuni, em resultado dos ensaios realizados abaixo da respectiva temperatura de solidus. A natureza das fases foi estimada tendo em consideração a composição química de cada camada e o diagrama de equilíbrio Ti-Cu-Ni.

As três camadas formadas em resultado do ensaio efectuado a 700°C aparentam ser monofásicas. A natureza das fases que as constituem foi estimada atendendo à secção isotérmica a 800°C do diagrama de equilíbrio Ti-Cu-Ni que se encontra representada na figura 77. Esta secção foi escolhida por se tratar da secção isotérmica disponível mais próxima da temperatura ambiente³. Por outro lado, e apesar da secção indicar o equilíbrio entre fases a uma temperatura superior à do ensaio efectuado, todas as fases binárias nela indicadas são estáveis à temperatura ambiente, como se pode facilmente verificar pela análise dos diagramas de equilíbrio Ti-Ni, Ti-Cu e Cu-Ni. Deste modo, considerou-se esta secção a melhor opção para estimar a natureza das camadas de reacção. Dado que os pontos correspondentes à composição das camadas detectadas (ver figura 77) se situam próximo dos domínios de estabilidade dos compostos $\text{Ti}_5\text{CuNi}_{13}$ (camada **1**), TiNi (camada **2**) e Ti_2Ni (camada **3**), sugere-se que estas devem ser essencialmente constituídas pelos compostos atrás mencionados.

³ Na bibliografia encontram-se secções isotérmicas para temperaturas mais baixas mas não incluem todas as composições detectadas na interface.

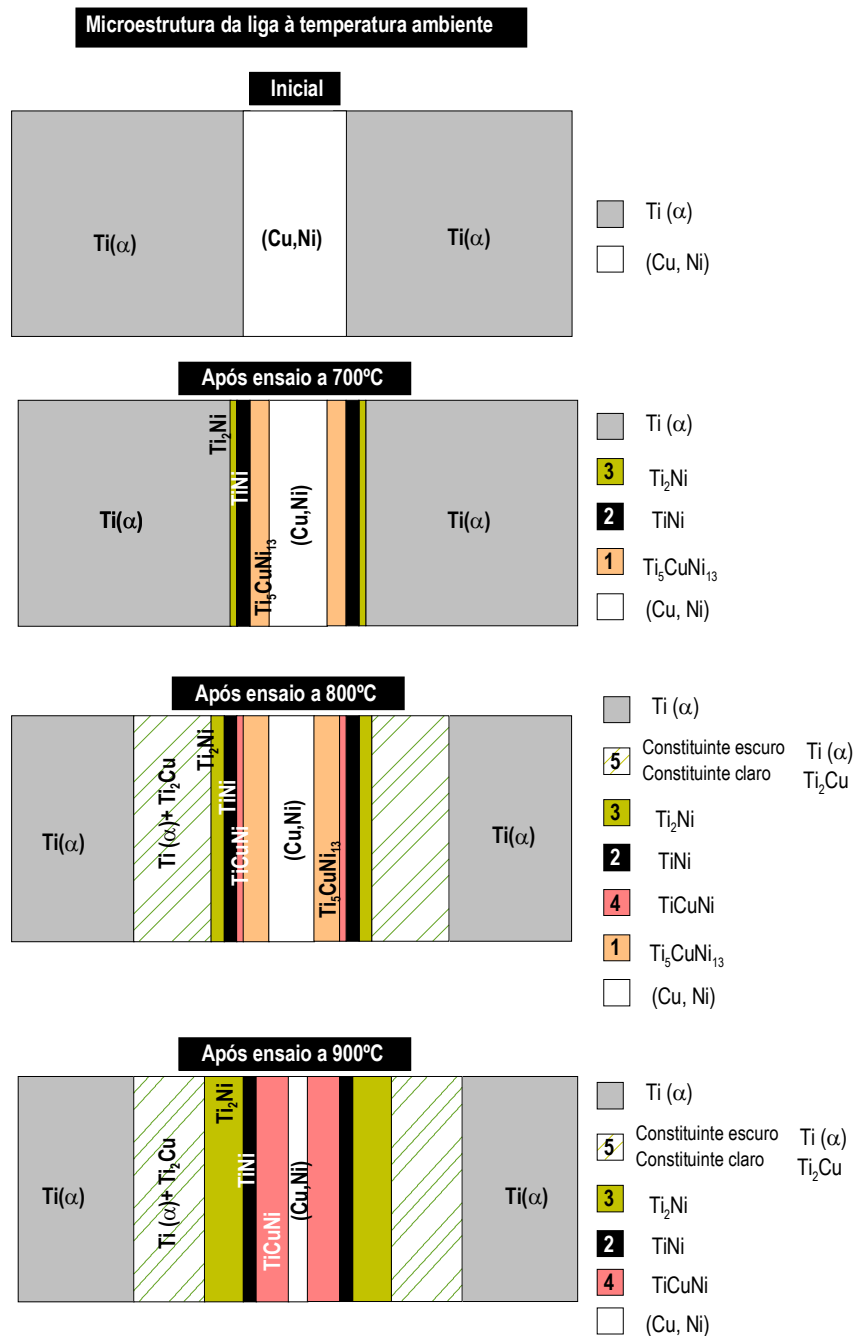


Figura 76 - Possível constituição, à temperatura ambiente, das camadas de reacção formadas na liga de brasagem após os ensaios efectuados abaixo da temperatura de solidus.

Após o ensaio a 800°C, verifica-se a formação de 5 camadas de reacção distintas. A camada com estrutura lamelar (camada 5), constituída por Ti (α) (constituente escuro) e por Ti_2Cu (constituente claro), deverá resultar da reacção $Ti_2Ni + Ti (\alpha) \rightarrow Ti_2Cu + Ti (\beta)$, que ocorre no aquecimento a 780°C, ou seja, da reacção entre a folha de titânio e a camada de Ti_2Ni . No entanto, no arrefecimento

deveria dar-se a reacção inversa, pelo que à temperatura ambiente seria de esperar que esta camada fosse constituída por uma mistura de Ti (α) e de Ti_2Ni , em vez de uma mistura de Ti (α) e de Ti_2Cu .

Uma explicação para este facto poderá residir na velocidade de arrefecimento utilizada não ser suficientemente lenta para permitir que a reacção ocorra na totalidade. É provável que o Ti_2Ni esteja presente nesta camada, embora em quantidade reduzida, apesar das análises efectuadas não indicarem a sua presença. As restantes camadas de reacção aparentam ser monofásicas, devendo ser constituídas por $\text{Ti}_5\text{CuNi}_{13}$ (camada **1**), TiNi (camada **2**), Ti_2Ni (camada **3**) e TiCuNi (camada **4**).

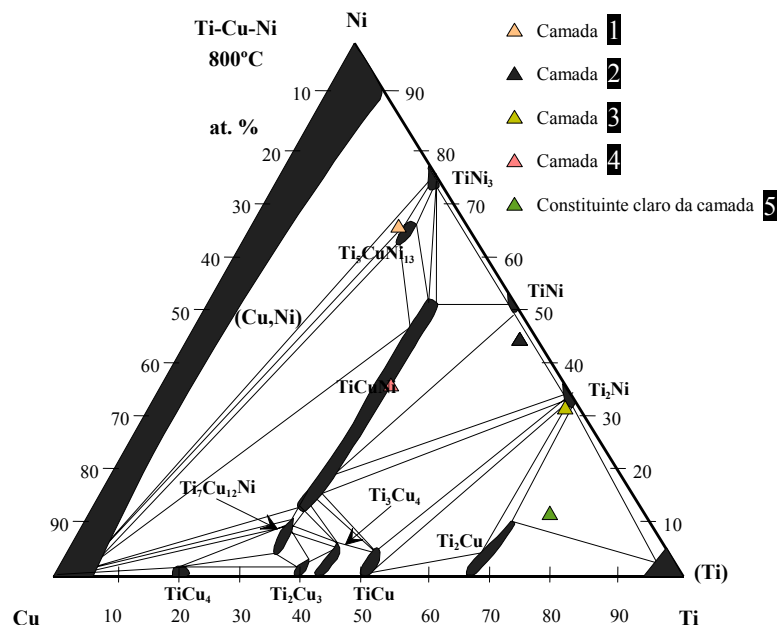


Figura 77 - Secção isotérmica a 800°C do diagrama de equilíbrio Ti-Cu-Ni, onde se encontram marcadas as composições de camadas de reacção detectadas após o ensaio efectuado a 800°C [90].

As camadas formadas após o ensaio efectuado a 900°C com tempo de estágio nulo, são, provavelmente, constituídas por TiNi (camada **2**), Ti_2Ni (camada **3**), TiCuNi (camada **4**) e por uma mistura de Ti (α) e de Ti_2Cu (camada **5**). Assim, após este ensaio, são detectadas as mesmas camadas que após o ensaio a 800°C, com excepção da camada constituída por $\text{Ti}_5\text{CuNi}_{13}$ (camada **1**). Note-se que o

desaparecimento desta camada poderá resultar do crescimento competitivo entre as diversas fases (camadas) formadas na liga de brasagem no decorrer do aquecimento. De facto, o crescimento de uma determinada camada deverá depender não só do transporte de massa (difusão) através de si própria, mas também do transporte de massa através das restantes camadas. Assim, embora termodinamicamente estável, é possível que uma camada de reacção diminua de espessura, ou no caso extremo, desapareça, devido ao crescimento avassalador dos seus vizinhos. A camada constituída por $\text{Ti}_5\text{CuNi}_{13}$ poderá ser disso um exemplo.

A partir da análise dos resultados dos ensaios efectuados e do diagrama de equilíbrio Ti-Cu-Ni é possível deduzir algumas das transformações sofridas pela liga, no estado sólido, no decorrer do aquecimento até à formação do primeiro líquido.

À medida que a temperatura aumenta, o gradiente de concentração existente entre as *folhas* de titânio e a de (Cu,Ni) diminui, devido à interdifusão de titânio, cobre e níquel na liga de brasagem. Ao serem excedidos os limites de solubilidade entre o titânio, o cobre e o níquel, inicia-se a formação de diversos compostos intermetálicos que se distribuem em camadas monofásicas, localizadas entre as *folhas* de titânio e a de (Cu,Ni).

A 700°C a liga será provavelmente constituída, do centro para a periferia, pela seguinte sequência de camadas: $\text{Ti}_5\text{CuNi}_{13}$ - TiNi - Ti_2Ni , partindo da folha de (Cu,Ni) para as de titânio. A 780°C, torna-se viável a formação de uma camada constituída por uma mistura de Ti (β) e de Ti_2Cu . Esta camada, localizada entre a folha de titânio e a camada de Ti_2Ni , resulta, provavelmente, da reacção invariante $\text{Ti}_2\text{Ni} + \text{Ti} (\alpha) \leftrightarrow \text{Ti}_2\text{Cu} + \text{Ti} (\beta)$.

A 800°C as quantidades de cobre, titânio e níquel que se difundiram através da liga de brasagem já devem possibilitar a formação de uma camada composta por TiCuNi , localizada entre as camadas de TiNi e de $\text{Ti}_5\text{CuNi}_{13}$. A 882°C o Ti (α) remanescente sofre a transformação alotrópica $\alpha \rightarrow \beta$.

A 900°C a liga deverá ser constituída pelas camadas de TiCuNi, TiNi, Ti₂Ni e Ti (β) + Ti₂Cu, sequencialmente da folha de (Cu,Ni) para as de titânio. Note-se que a camada constituída por Ti₅CuNi₁₃ não foi detectada após a realização deste ensaio e que após um estágio de 15 minutos a 900°C, a folha de (Cu,Ni) foi *substituída* pela camada de TiCuNi. Assim, depreende-se que com o aumento do tempo e/ou da temperatura, esta camada acabará por *substituir* a camada composta por Ti₅CuNi₁₃ e a folha inicial de (Cu,Ni).

A 900°C a liga de brasagem encontra-se perto da temperatura de solidus (910°C), pelo que a formação do *primeiro* líquido deverá estar prestes a ocorrer. A análise do diagrama de equilíbrio Ti-Cu-Ni indica, próximo da temperatura de solidus a ocorrência de várias reacções que originam a formação de uma fase líquida, a saber: TiCu + Ti₂Ni + Ti (β) \leftrightarrow L, a 910°C; TiCu + (TiNi) \leftrightarrow L, a 924°C e Ti₂Ni + Ti₂Cu \leftrightarrow L, a cerca de 930°C (figura 78).

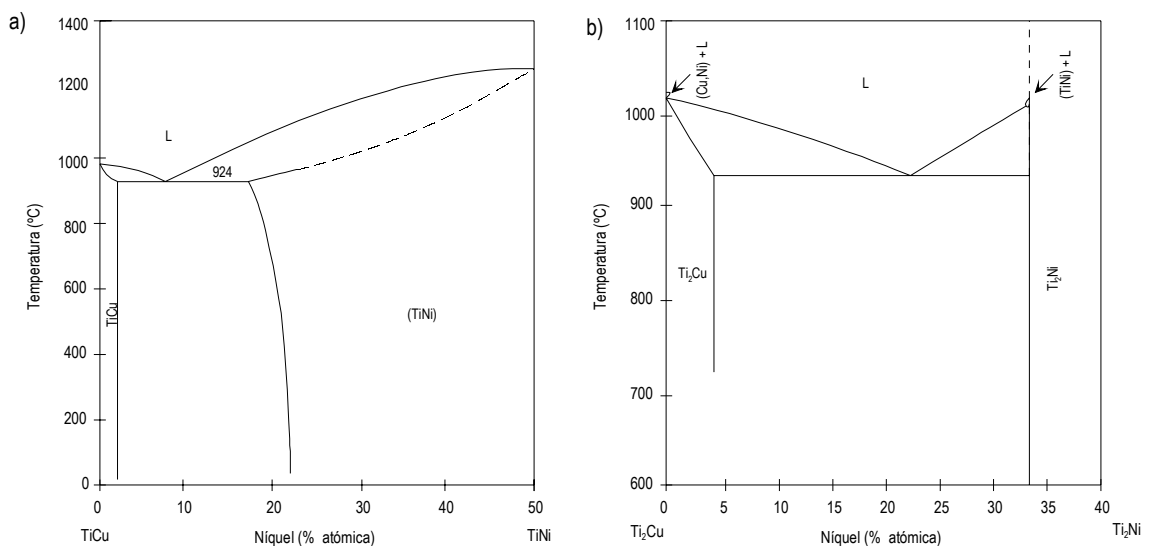


Figura 78 - Secções verticais do diagrama de equilíbrio Ti-Cu-Ni [90].

Os resultados dos ensaios efectuados não apontam para a formação do composto TiCu no decorrer do aquecimento. De facto, nenhuma das camadas de reacção detectadas apresenta uma composição próxima do domínio de estabilidade deste composto, o que exclui a possibilidade da formação do *primeiro* líquido resultar da reacção TiCu + Ti₂Ni + Ti (β) \leftrightarrow L ou da reacção TiCu + (TiNi) \leftrightarrow L. Resta a reacção entre os compostos Ti₂Ni e Ti₂Cu que ocorre perto de 930°C. Em face dos resultados

obtidos, esta reacção, contrariamente às outras duas, deverá ocorrer durante o aquecimento já que, para além da provável formação destes compostos na liga de brasagem, ambos deverão estar em contacto directo uma vez que fazem parte da constituição de duas camadas contíguas: a camada **3**, composta por Ti_2Ni , e a camada **5**, constituída por uma mistura de Ti_2Cu e Ti (α).

Assim, admite-se que, para as condições de processamento utilizadas neste estudo, a primeira fase líquida a formar-se na liga deverá resultar da reacção $\text{Ti}_2\text{Ni} + \text{Ti}_2\text{Cu} \rightarrow \text{L}$, a uma temperatura próxima de 930°C . O líquido formar-se-á provavelmente entre a camada com estrutura lamelar e a constituída por Ti_2Ni , nos locais onde exista contacto entre esta e o Ti_2Cu da camada lamelar. O líquido formado começará a incorporar titânio, cobre e níquel provenientes das camadas adjacentes; com o aumento da temperatura e do tempo a sua composição tornar-se-á cada vez mais próxima da da liga de brasagem, enquanto vai *avanzando* simultaneamente em direcção à periferia e ao centro da liga.

Refira-se que, contrariamente ao verificado com a liga Tini 67, não foi detectado, após o ensaio com 15 minutos de estágio a 900°C qualquer tipo de ligação entre a liga de brasagem e a liga γ -TiAl. Provavelmente a quantidade de alumínio que se difundiu para a liga Ticuni não foi suficiente para exceder o limite de solubilidade no Ti (β), uma vez que nesta liga a espessura da folha de titânio, bem como a da própria liga, é sensivelmente o dobro da apresentada pela liga Tini 67. Desta forma, não há indícios que levem a supor que, numa primeira fase, o estabelecimento da ligação possa ter ocorrido por difusão no estado sólido. Por outro lado, este facto alerta desde logo para a importância da espessura da liga de brasagem na escolha dos parâmetros do ciclo térmico: todos os aspectos referidos para a liga Tini 67, relativamente à formação na interface de zonas ricas em elementos da liga de brasagem que tiveram por origem fases formadas durante o aquecimento e que não chegaram a ser dissolvidas durante o ciclo térmico, assumem uma importância redobrada.

Até agora, foram discutidas as transformações sofridas pela liga de brasagem no decorrer do aquecimento, até à formação do líquido. O processo de ligação

propriamente dito, que será seguidamente abordado, inicia-se quando o líquido formado na liga de brasagem entra em contacto com a liga γ -TiAl.

Ao entrar em contacto com a superfície da liga γ -TiAl, o líquido começa a dissolvê-la, incorporando titânio, alumínio, crómio e nióbio. A composição química do líquido altera-se por incorporação destes elementos da liga γ -TiAl e eventualmente dos elementos da liga de brasagem (titânio, cobre e níquel). Ao serem excedidos os limites de solubilidade de alguns destes elementos no líquido, inicia-se a formação de diversos compostos (constituintes escuros E_1 e E_2 e constituinte claro), que se distribuem pelas três camadas de reacção (**A**, **B** e **C**) que constituem a interface. A natureza destes produtos de reacção será a seguir discutida.

Os resultados apresentados sobre a composição química dos diferentes constituintes formados na interface (tabela 25) indicam que os constituintes escuros são essencialmente compostos por titânio e alumínio; o somatório dos teores destes elementos é superior a 89 % no constituinte E_1 e a 95 % no constituinte E_2 . Por outro lado, o quociente entre as fracções atómicas de titânio e alumínio (Ti:Al) está compreendido entre 1,9 e 2,1 no constituinte E_1 e entre 1,9 e 3,0 no constituinte E_2 . Segundo o diagrama de equilíbrio Ti-Al, o composto α_2 -Ti₃Al é estável a 500°C para relações Ti:Al compreendidas aproximadamente entre 1,9 e 4,0. Assim, é provável que o constituinte E_2 corresponda ao composto α_2 -Ti₃Al. Refira-se que este composto foi identificado, em diversos estudos, nas interfaces resultantes do processamento de ligações entre a liga Ti-47Al-2Cr-2Nb, utilizando a liga de brasagem Ticuni [76, 80-82]. O constituinte E_1 , mais rico nos elementos estabilizadores da fase β , crómio e nióbio, cujo somatório dos teores é próximo de 7 %, poderá consistir na fase B2 (nomeadamente para as ligações processadas a 980, 1000 e 1050°C) ou no composto α_2 -Ti₃Al, tal como o constituinte escuro E_1 detectado nas interfaces resultantes do processamento efectuado com a liga Tini 67. As análises das interfaces por DRX indicam a presença do composto α_2 -Ti₃Al.

Dado que o constituinte claro é essencialmente composto por titânio, alumínio, cobre e níquel, o diagrama de equilíbrio quaternário poderia fornecer indicações valiosas quanto à natureza deste constituinte. Infelizmente, este diagrama parece não ter sido ainda determinado. No entanto, se se assumir, tal como Lee *et al.* [80, 81] que o cobre e o níquel se comportam de forma semelhante, é possível, como último recurso, utilizar e conjugar a informação fornecida pelos diagramas ternários Ti-Ni-Al e Ti-Cu-Al, de forma a suprir a falta do diagrama Ti-Ni-Cu-Al. De facto, os átomos de cobre e de níquel possuem raios atómicos (1,57 e 1,62 Å, respectivamente) e electronegatividades (1,90 e 1,91, respectivamente) semelhantes; o cobre e o níquel apresentam a mesma estrutura cristalina (cúbica de faces centradas) e solubilidade total no estado sólido. Adicionalmente, estes elementos apresentam praticamente o mesmo perfil de distribuição através da interface. Assim, é legítimo admitir que ambos se comportam de forma semelhante no decorrer do estabelecimento da ligação. Considerando o cobre e o níquel como sendo o mesmo elemento, ou seja, adicionando os teores de cobre e níquel nas zonas analisadas, é possível utilizar as secções isotérmicas de ambos os sistemas para prever a natureza do constituinte claro.

Para fazer este estudo foram utilizadas as secções isotérmicas a 750 e a 500°C dos diagramas Ti-Ni-Al e Ti-Cu-Al, respectivamente, pois, dentro da gama de composições detectadas nas interfaces, estas são as secções disponíveis a temperatura mais baixa. Adicionalmente, não se verifica, nos dois sistemas considerados, nenhuma reacção invariante abaixo da temperatura destas secções isotérmicas [90], pelo que ambas podem providenciar uma boa aproximação das fases formadas à temperatura ambiente em condições de equilíbrio. Assim, é razoável assumir que todas as fases indicadas em ambas as secções são estáveis à temperatura ambiente, sendo de esperar apenas uma ligeira alteração dos limites de solubilidade.

Marcando nas secções isotérmicas (figura 79) os pontos correspondentes à composição do constituinte claro detectado na camada A, verifica-se que todos eles se situam próximo do domínio de estabilidade do composto Ti(Ni,Cu)Al. Desta forma, para todas as condições de processamento estudadas, a camada A deverá

ser constituída por uma mistura de α_2 -Ti₃Al (constituintes escuros E₁ e E₂) e de Ti(Ni,Cu)Al (constituente claro).

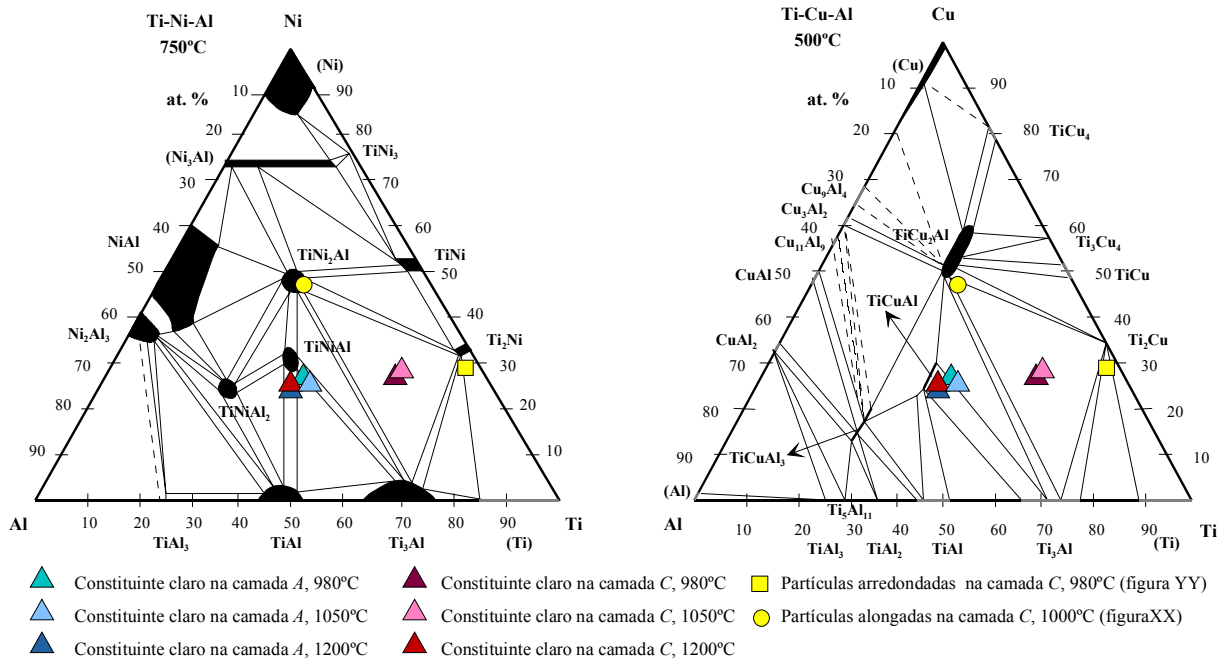


Figura 79 - Secções isotérmicas a 750°C e a 500°C dos diagramas de equilíbrio Ti-Ni-Al e Ti-Cu-Al [90], respectivamente, onde se encontram marcadas as composições de alguns dos constituintes detectados nas interfaces.

O constituinte claro detectado na camada C, quando o processamento é efectuado a 1150 e a 1200°C, também deve consistir no composto Ti(Ni,Cu)Al. Para as restantes condições de processamento, os pontos correspondentes à composição deste constituinte situam-se no domínio Ti₂(Ni,Cu) + Ti(Ni,Cu)₂Al + Ti₃Al, ainda que numa primeira aproximação, este constituinte aparente ser monofásico. Esta inconsistência poderá ser explicada pela interacção na análise química das zonas situadas por baixo e em redor da área analisada, nomeadamente a interacção do constituinte escuro. Desta forma, o constituinte claro deverá ser mais rico em níquel e em cobre e mais pobre em titânio que o indicado pela análise química. Consequentemente, e comparativamente aos pontos marcados nas secções isotérmicas, a composição *real* deste constituinte deverá estar situada mais próximo do domínio Ti₂(Ni,Cu) + Ti(Ni,Cu)₂Al.

As partículas claras de tamanho grosseiro, detectadas nalgumas zonas da camada C (figura 64), parecem confirmar a possibilidade de formação destes compostos na interface. De facto, para as ligações processadas a 980°C, as partículas arredondadas de composição 68,5Ti-1,7Al-24Ni-5,7Cu, devem corresponder ao composto $\text{Ti}_2(\text{Ni,Cu})$, enquanto que para as ligações processadas a 1000°C, as partículas alongadas (28,7Ti-24Al-26,6Ni-20,5Cu) devem consistir no composto $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2\text{Al}$ (ver figura 79).

Por outro lado, para as ligações processadas a 1050 e a 1100°C, uma análise mais pormenorizada da camada C revela a existência em toda a camada de um constituinte claro cuja composição é semelhante à das partículas alongadas detectadas quando o processamento é efectuado a 1000°C. Adicionalmente, como se encontra indicado na figura 80, para as ligações processadas a 1050 e a 1100°C, é também detectado um constituinte claro que apresenta uma variação de composição química entre o centro e a periferia. O centro deste constituinte (28,8Ti-23,7Al-27,4Ni-19,9Cu) que deverá consistir no composto $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2\text{Al}$, encontra-se rodeado por uma bainha (68,2Ti-1,7Al-11,7Cu-15,3Ni) possivelmente composta por $\text{Ti}_2(\text{Ni,Cu})$.

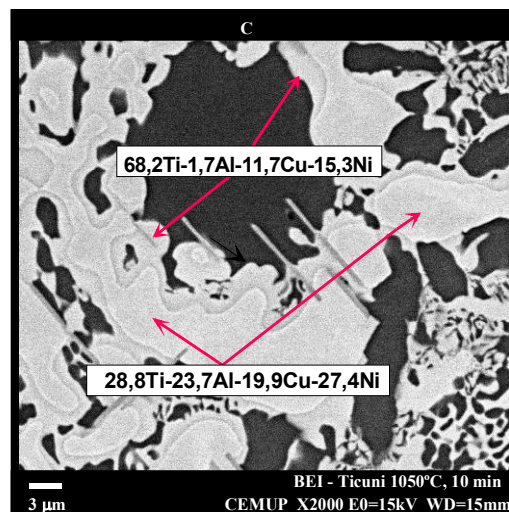


Figura 80 - Microestrutura da camada C resultante do processamento a 1050°C, onde são detectadas partículas zonadas de um constituinte claro.

Estas observações levam a presumir que a maioria do constituinte claro na camada C, quando o processamento é efectuado entre 980 e 1100°C, é essencialmente constituída por uma mistura de dois compostos - $\text{Ti}_2(\text{Ni,Cu})$ e $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2\text{Al}$. Com o aumento da temperatura de processamento, a dissolução da liga γ -TiAl é mais intensa e o coeficiente de difusão do alumínio mais elevado. Consequentemente, a quantidade de alumínio que se difunde até ao centro da interface é maior, facilitando a formação de compostos mais ricos em alumínio, nomeadamente de $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2\text{Al}$. De facto, a partir de 1050°C, um constituinte claro que deve consistir no composto $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2\text{Al}$, é frequentemente detectado através de toda a camada C e não esporadicamente, como acontece para as ligações processadas a 1000°C. Para as duas temperaturas de brasagem mais elevadas utilizadas neste estudo, os resultados obtidos indicam que o constituinte claro, ou a sua esmagadora maioria, já deve consistir no composto $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})\text{Al}$.

Noutros estudos, onde foram processadas ligações entre a liga Ti-47Al-2Cr-2Nb mediante a utilização da liga de brasagem Ticuni, a formação de compostos intermetálicos Ti-Ni-Cu-Al na interface também é sugerida [76] ou comprovada [80, 81].

Lee *et al.* [80, 81] identificaram os compostos TiCu_2 e $\text{Ti}(\text{Cu,Ni})$ como sendo as principais fases existentes na superfície de fractura de ligações processadas por brasagem por infravermelhos; os provetes falharam na zona de ligação, essencialmente ao longo do centro da interface. No presente estudo, não foram detectados indícios que apontem para a presença destes compostos na interface. No entanto, as interfaces são substancialmente mais ricas em alumínio do que as obtidas por aqueles autores. Presume-se que tal resulte da diferença entre os ciclos térmicos de brasagem utilizados em ambos os estudos. De facto, o processamento de ligações por brasagem por infravermelhos utiliza velocidades de aquecimento e de arrefecimento extremamente rápidas e estágios à temperatura de brasagem significativamente mais curtos que os da brasagem por difusão: o processamento de ligações a 1150°C, com 1 minuto de estágio à temperatura de brasagem, seguido de um arrefecimento até 600°C, é efectuado em 2 minutos. Quanto mais rápido o ciclo térmico de brasagem, menor a quantidade de alumínio

que se difunde até ao centro da interface e, conseqüentemente, mais elevada a probabilidade de formação de compostos desprovidos ou pobres em alumínio.

Esta hipótese é suportada pelos resultados dos ensaios efectuados abaixo da temperatura de solidus da liga de brasagem, nos quais foram utilizados ciclos térmicos mais curtos que os adoptados para o processamento das ligações. De facto, após estes ensaios apesar de não ter ocorrido ligação e do teor máximo em alumínio não exceder 0,35 %, tanto a microestrutura como as fases que constituíam a liga de brasagem sofreram alterações radicais. Uma das camadas de reacção detectada após os ensaios a 800 e a 900°C consiste essencialmente no composto TiCuNi. No entanto, este composto parece não fazer parte da constituição das interfaces resultantes do processo de ligação, extremamente mais ricas em alumínio. Os resultados destes ensaios e os obtidos por Lee *et al.* suportam a possibilidade de ocorrer a formação do composto Ti(Cu,Ni) [80, 81] ou TiCuNi na interface, quando não existe alumínio disponível.

Discutida a natureza dos produtos de reacção, retome-se a exposição do mecanismo responsável pelo estabelecimento das ligações. Assim, como já foi anteriormente referido, ao entrar em contacto com a liga γ -TiAl, o líquido começa a dissolvê-la. Ao serem excedidos os limites de solubilidade no líquido, inicia-se a formação de diversos compostos intermetálicos que se distribuem por três camadas de reacção e que funcionam como elo de ligação entre as amostras da liga γ -TiAl. O titânio e o alumínio combinam-se preferencialmente, originando a formação de α_2 -Ti₃Al (constituente escuro E₂). Nas zonas correspondentes ao constituinte escuro, mais ricas em crómio e nióbio (constituente escuro E₁), o Ti (β) poderá ter sido estabilizado; à temperatura ambiente o constituinte escuro E₁ deverá consistir, tal como nas ligações processadas com a liga Tini 67, na forma ordenada do titânio β (a fase B2) ou no composto α_2 -Ti₃Al. Dado que os limites de solubilidade do níquel e do cobre no α_2 -Ti₃Al são relativamente baixos, como se pode verificar pela análise da figura 79, só uma quantidade reduzida destes elementos será incorporada neste composto. A maioria do níquel e do cobre será segregada, combinando-se com o titânio e o alumínio que ainda não reagiram, originando diversos compostos

intermetálicos Ti-Ni-Cu e Ti-Ni-Cu-Al (constituente claro), nomeadamente $\text{Ti}_2(\text{Ni,Cu})$, $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2\text{Al}$ e $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})\text{Al}$.

Junto à liga γ -TiAl forma-se a camada **A**, constituída essencialmente por $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ e por $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})\text{Al}$. Nesta camada o quociente entre as fracções atómicas do titânio e do alumínio tende a aumentar da periferia para o centro da interface. Quando este quociente atinge valores próximos de três, deverá ocorrer preferencialmente a formação de $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$; é o que acontece ao longo de toda a zona da interface correspondente à camada **B**. Na zona central da interface (camada **C**), menos rica em alumínio que as restantes, forma-se uma mistura constituída essencialmente por $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$, $\text{Ti}_2(\text{Ni,Cu})$ e $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2\text{Al}$.

O aumento da temperatura de processamento faz aumentar os limites de solubilidade dos vários elementos no líquido bem como os seus coeficientes de difusão; a dissolução da liga γ -TiAl é mais intensa, as interfaces tornam-se mais extensas e ricas em titânio, alumínio, crómio e nióbio. Os perfis de distribuição do titânio e do alumínio tornam-se menos acentuados, pelo que aumenta a distância relativamente à superfície da liga γ -TiAl em que o quociente entre as fracções atómicas do titânio e do alumínio atinge o valor próximo de três; consequentemente, a espessura da camada **A** aumenta e a camada **B** forma-se a uma distancia maior da superfície da liga γ -TiAl. Na camada **A** é notório, com o aumento da temperatura de processamento, o coalescimento das zonas correspondentes ao composto $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ bem como o processo de segregação sofrido pelo cobre e pelo níquel, para as juntas de $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ e para as zonas situadas mais próximo do centro da interface. Estes elementos são essencialmente detectados no constituinte claro, provavelmente composto nesta camada por $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})\text{Al}$.

Com o aumento da temperatura de processamento, a interface acabará por ser essencialmente constituída por $\alpha_2\text{-Ti}_3\text{Al}$ e $\text{Ti}(\text{Cu,Ni})\text{Al}$. De facto, o constituinte claro na camada **C**, que para as temperaturas de brasagem mais baixas é provavelmente constituído por $\text{Ti}_2(\text{Ni,Cu})$ e $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})_2\text{Al}$, deve consistir essencialmente no composto $\text{Ti}(\text{Ni,Cu})\text{Al}$ quando o processamento é efectuado a 1150 e a 1200°C.

Refira-se finalmente que a elevada porosidade detectada nas interfaces junto às extremidades das ligações, quando o processamento é efectuado a 980°C, resulta possivelmente da falta de fluidez da liga de brasagem que a esta temperatura se situa apenas 20°C acima da temperatura de liquidus.

5. Conclusões

O estudo do processamento de ligações entre a liga γ -TiAl, Ti-47Al-2Cr-2Nb, por brasagem por difusão, mediante a utilização das ligas de brasagem Tini 67 e Ticuni, permitiu retirar as conclusões que a seguir se enunciam:

(a) Sistema γ -TiAl / Tini 67 / γ -TiAl

- a.1. O processamento de ligações a 1000, 1050, 1100, 1150 e 1200°C, com um tempo de estágio de 10 minutos à temperatura de brasagem, induziu a formação de interfaces que apresentam níveis reduzidos de porosidade, excepção feita às resultantes do processamento efectuado a 1000°C, nas quais, nas regiões próximas das extremidades das ligações, se detectam zonas com elevada porosidade e/ou com falta de material, provavelmente devido à falta de fluidez da liga de brasagem a esta temperatura;
- a.2. A espessura das interfaces, compreendida entre cerca de 65 e 153 μm , cresce com o aumento da temperatura de processamento;
- a.3. As interfaces são compostas por 2 camadas de reacção distintas, sendo a camada A, localizada junto à liga γ -TiAl, e a camada B, correspondente à zona central das interfaces, essencialmente constituídas pelos compostos intermetálicos α_2 -Ti₃Al e TiNiAl;
- a.4. Para as ligações processadas a 1150 e a 1200°C é também detectado o composto γ -TiAl na camada de reacção A, embora em quantidade reduzida comparativamente aos dois compostos principais; nestas ligações, o composto TiNiAl é menos rico em níquel e em titânio e a sua composição tende para 37Ti-20Ni-40Al em toda a interface;
- a.5. A composição química, a microestrutura e a dureza da liga γ -TiAl mantêm-se inalteradas após o processamento das ligações;

- a.6. A dureza nas interfaces, compreendida entre 430 ± 33 HV (na camada A após o processamento a 1050 e a 1100°C) e 844 ± 20 HV (no TiNiAl formado na camada B após o processamento a 1150 e 1200°C), é substancialmente mais elevada que a da liga γ -TiAl (272 ± 29 HV);
- a.7. A fractura das ligações, quando sujeitas a esforços de corte à temperatura ambiente, ocorre através da zona central da interface;
- a.8. O mecanismo proposto para o estabelecimento das ligações resume-se nos seguintes pontos:
- i) No decorrer do aquecimento até à temperatura de processamento, formam-se, por difusão no estado sólido, diversas camadas de reacção monofásicas na liga de brasagem, provavelmente constituídas por TiNi₃, TiNi e Ti₂Ni;
 - ii) A formação do líquido deverá resultar da reacção eutéctica a 942°C ($\text{Ti}_2\text{Ni} + \text{Ti} (\beta) \leftrightarrow \text{L}$) entre a camada constituída por Ti₂Ni e a folha de titânio da liga Tini 67;
 - iii) Ao entrar em contacto com a liga γ -TiAl, o líquido dissolve-a, incorporando titânio, alumínio, crómio e nióbio;
 - iv) Ao serem excedidos os limites de solubilidade dos diferentes elementos no líquido, formam-se compostos intermetálicos Ti-Al e Ti-Ni-Al;
 - v) O titânio e o alumínio combinam-se preferencialmente originando α_2 -Ti₃Al, enquanto que a maioria do níquel é segregado, combinando-se com o titânio e o alumínio remanescentes, originando TiNiAl (detectado à temperatura ambiente);
 - vi) Com o aumento da temperatura de brasagem, aumenta a dissolução da liga γ -TiAl, as interfaces tornam-se mais extensas, e os compostos formados tendem a ser mais ricos em alumínio e mais pobres em titânio e em níquel;
- a.9. As ligações processadas a temperaturas diferentes (1050 e 1150°C) apresentam interfaces com as mesmas características químicas e

microestruturais bem como perfis de dureza semelhantes, quando sujeitas ao mesmo tratamento térmico (1250°C durante 240 minutos, 1350 e 1400°C durante 30 minutos), isto é, o tratamento térmico sobrepõe-se, nas condições de processamento ensaiadas, ao ciclo de brasagem;

a.10. Todos os tratamentos térmicos efectuados promovem:

- i) A formação de interfaces que, comparativamente às obtidas após brasagem, são menos heterogéneas e com dureza próxima da apresentada pela liga γ -TiAl;
- ii) A dissolução da maioria das partículas de TiNiAl e o aumento da espessura da interface, intensificando-se ambos os fenómenos com o aumento da temperatura do tratamento térmico;
- iii) A formação de interfaces essencialmente constituídas por γ -TiAl, α_2 -Ti₃Al e por grãos lamelares provavelmente compostos por γ -TiAl e α_2 -Ti₃Al. O TiNiAl que não foi dissolvido é detectado principalmente nas fronteiras das partículas dos restantes constituintes;

a.11. O tratamento térmico efectuado a 1400°C altera a microestrutura da amostra de γ -TiAl, pelo que não pode ser efectuado em ligações envolvendo a liga Ti-47Al-2Cr-2Nb com microestrutura duplex;

a.12. O tratamento térmico a 1350°C durante 30 minutos, comparativamente ao efectuado a 1250°C durante 240 minutos, consiste num ciclo térmico mais curto (é realizado em cerca de 80 % do tempo do efectuado a 1250°C) e promove uma dissolução mais intensa das partículas de TiNiAl;

a.13. A fractura das ligações tratadas termicamente a 1350°C, quando sujeitas a esforços de corte à temperatura ambiente, ocorre preferencialmente através da interface mas, em alguns casos, as fissuras propagam-se à liga γ -TiAl.

(b) Sistema γ -TiAl / Ticuni / γ -TiAl

- b.1. O processamento de ligações a 980, 1000, 1050, 1100, 1150 e 1200°C, com um tempo de estágio de 10 minutos à temperatura de brasagem, induziu a formação de interfaces que apresentam níveis reduzidos de porosidade. Tal como observado no processamento com a liga TiNi 67, as ligações produzidas à temperatura mais baixa (980°C) apresentam, nas regiões próximas da extremidades das ligações, zonas com elevada porosidade e/ou com falta de material;
- b.2. A espessura das interfaces, compreendida entre cerca de 111 e 257 μm , cresce com o aumento da temperatura de processamento;
- b.3. As ligações processadas entre 980 e 1100°C apresentam interfaces constituídas por 3 camadas de reacção distintas, essencialmente compostas por α_2 -Ti₃Al e Ti(Ni,Cu)Al (camada **A**) / α_2 -Ti₃Al (camada **B**) / α_2 -Ti₃Al, Ti₂(Ni,Cu) e Ti(Ni,Cu)₂Al (camada **C**), sequencialmente da periferia para o centro da interface;
- b.4. Quando o processamento das ligações é efectuado a 1150 e a 1200°C, as camadas **A** e **B** mantêm a constituição referida mas a camada **C**, correspondente à zona central da interface, é essencialmente composta por uma mistura de α_2 -Ti₃Al e Ti(Ni,Cu)Al;
- b.5. A composição química, a microestrutura e a dureza da liga γ -TiAl mantêm-se inalteradas após o processamento das ligações;
- b.6. A dureza nas interfaces, compreendida entre 407 ± 26 HV (na camada **B** após o processamento a 1150 e a 1200°C) e 770 ± 45 HV (no Ti(Ni,Cu)Al formado na camada **C** após o processamento a 1150 e 1200°C), é substancialmente mais dura que a da liga γ -TiAl (272 ± 29 HV);

b.7. O mecanismo responsável pelo estabelecimento das ligações é semelhante ao proposto para o processamento efectuado com a liga Tini 67:

- i) No decorrer do aquecimento até à temperatura de processamento, formam-se, por difusão no estado sólido, diversas camadas de reacção monofásicas na liga de brasagem, constituídas essencialmente por compostos intermetálicos Ti-Ni-Cu;
- ii) A 900°C a liga deverá ser composta pelas seguintes camadas: TiCuNi / TiNi / Ti₂Ni / Ti (β) + Ti₂Cu, sequencialmente do centro para a periferia da liga;
- iii) A formação do líquido deverá resultar da reacção, a cerca de 930°C, Ti₂Ni + Ti₂Cu ↔ L, entre a camada constituída por Ti₂Ni e a constituída por Ti (β) + Ti₂Cu;
- iv) Ao entrar em contacto com a liga γ-TiAl o líquido dissolve-a, incorporando titânio, alumínio, crómio e nióbio;
- v) Ao serem excedidos os limites de solubilidade dos diferentes elementos no líquido formam-se compostos intermetálicos Ti-Al, Ti-Ni-Cu e Ti-Ni-Cu-Al;
- vi) O titânio e o alumínio combinam-se preferencialmente originando α₂-Ti₃Al, enquanto que a maioria do níquel e cobre é segregado, combinando-se com o titânio e o alumínio remanescentes, originando Ti₂(Ni,Cu), Ti(Ni,Cu)₂Al e Ti(Ni,Cu)Al;
- vii) Com o aumento da temperatura de brasagem, aumenta a dissolução da liga γ-TiAl, as interfaces tornam-se mais extensas, e os compostos formados tendem a ser mais ricos em alumínio e mais pobres em titânio, níquel e cobre: após o processamento a 1150 e a 1200°C as interfaces são constituídas por α₂-Ti₃Al e por Ti(Ni,Cu)Al.

Finalmente, é de referir que a comparação entre as ligações obtidas com as duas ligas de brasagem é difícil de estabelecer já que elas apresentam espessuras diferentes (e esta é uma das variáveis importantes do processo de ligação). Além disso, uma comparação quantitativa entre as ligações obtidas com as duas ligas só

será possível com a determinação das propriedades mecânicas destas ligações avaliadas à temperatura ambiente e a alta temperatura.

6. Considerações finais e sugestões para trabalhos futuros

O estudo e desenvolvimento de técnicas de ligação é imprescindível para que um material estrutural seja implementado na indústria. Qualquer que seja a aplicação, é sempre necessário recorrer a processos de ligação, de forma a inserir um material/componente em estruturas funcionais ou proceder à reparação de componentes. A investigação no domínio das técnicas de ligação assume assim um papel fundamental na última fase do desenvolvimento de qualquer material estrutural.

Com a realização deste trabalho foi possível definir soluções que permitem a obtenção de ligações de compostos intermetálicos γ -TiAl bem como apresentar um modelo para os mecanismos de ligação, tendo-se estabelecido o efeito da temperatura de processamento e de tratamento térmico nas características químicas e microestruturais das interfaces. A validação destes processos em termos da sua implementação futura passa pela avaliação da resistência mecânica das ligações, que não se encontra aqui contemplada, apesar de estar a decorrer no âmbito do projecto em que este trabalho se insere. A investigação efectuada neste estudo envolve avultados requisitos financeiros: os custos dos equipamentos e dos materiais são demasiados elevados para que um projecto como este consiga, praticamente sem financiamento, progredir de forma célere. É de salientar que parte do trabalho aqui apresentado suscitou o interesse de uma empresa norte-americana, que acedeu em fornecer γ -TiAl para se proceder à avaliação das propriedades mecânicas das ligações. O valor do material fornecido por esta empresa, a Universal Energy Systems, cifra-se aproximadamente em 25 000 Euros, quase o triplo da verba atribuída em três anos a este trabalho.

Por outro lado, tendo em vista o campo de aplicação destes materiais, seria importante avaliar o comportamento mecânico das ligações à temperatura a que se antevê a aplicação das ligas γ -TiAl em componentes estruturais (cerca de 800°C). Dado que a maioria destes componentes estão animados de um movimento em condições de serviço (por exemplo, recíproco ou rotativo) os ensaios de resistência

à fadiga e de resistência à fluência são recomendados. Nesse sentido estão a ser estabelecidos contactos que permitam a execução destes ensaios.

Os processos que originam a formação de uma ligação de índole química, como a brasagem por difusão, permitem a obtenção de junções com propriedades superiores às resultantes de processos que envolvem a formação de ligações de índole mecânica. Uma das características dos processos de ligação de índole química é a formação de uma interface entre os dois materiais ou componentes envolvidos no processo de ligação. A interface constitui uma descontinuidade a vários níveis (cristalográfico, mecânico e termomecânico), mas funciona também como uma ponte de ligação entre os materiais a ligar. As propriedades da interface determinam as propriedades da junção e são função da natureza, morfologia e distribuição dos produtos de reacção que a constituem. Como já foi referido, as técnicas utilizadas neste trabalho na análise das interfaces não permitem esclarecer completamente a natureza dos produtos de reacção, determinantes no comportamento mecânico das ligações. A identificação inequívoca dos compostos formados na zona de ligação permitirá dar uma maior sustentabilidade aos mecanismos de ligação propostos. A Microscopia Electrónica de Transmissão (MET) constitui uma ferramenta fundamental para a identificação dos produtos de reacção, uma vez que esta técnica tem associada a difracção electrónica, tornando assim possível a identificação das estruturas cristalinas dos compostos que, em conjugação com a análise química elementar, possibilitaria a sua identificação. Refira-se que a preparação de lamelas finas da zona interfacial para MET, é um processo complicado (difícil de afinar) já que, devido à fragilidade deste tipo de interfaces, as lamelas tenderão facilmente a quebrar.

Sendo o preço um factor importante para a comercialização de um produto ou processo, o desenvolvimento de técnicas de ligação de baixo custo é de extrema importância para alargar a aplicação industrial das ligas γ -TiAl. Nesse sentido está em curso um projecto, em parceria com o Departamento de Engenharia Mecânica da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra e o Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, que tem como objectivo obter ligações sãs

mediante a substituição da liga de brasagem por camadas nanométricas alternadamente constituídas por titânio e por alumínio, depositadas sobre a liga γ -TiAl por deposição catódica. Com este processo pretende-se combinar as vantagens da ligação por brasagem por difusão - baixa pressão de processamento - e da ligação por difusão no estado sólido - minimização da deterioração do material de base e obtenção de interfaces de espessura reduzida - e, simultaneamente, diminuir a temperatura e o tempo de processamento, em virtude da elevada reactividade das nanocamadas.

Finalmente, em minha opinião uma das virtudes do estudo aqui apresentado reside no facto de ter possibilitado a divulgação além fronteiras da investigação que se faz em Portugal, nomeadamente a do Departamento de Engenharia Mecânica da Escola de Engenharia da Universidade do Minho, no âmbito das ligas baseadas no composto intermetálico γ -TiAl. Adicionalmente, conseguiu angariar meios que estão a facilitar a continuidade do trabalho de investigação até então produzido e a realização de estudos mais aprofundados.

Referências bibliográficas

- [1] S. DJANARTHANY, J.-C. VIALA, J. BOUIX, *Mater. Chem. Phys.* **72** (2001) 301.
- [2] N. S. STOLOFF, C. T. LIU, S. C. DEEVI, *Intermetallics* **8** (2000) 1313.
- [3] D. M. DIMIDUK, *Mater. Sci. and Eng.* **A263** (1999) 281.
- [4] S. HUANG, C. CHESNUTT, "*Intermetallic Compounds: Principles and Practice*", Vol. 2, J. H. Westbrook, R. L. Fleischer (Edts.), (John Wiley & Sons Ltd., 1994) p. 73.
- [5] "*Materials Properties Handbook: Titanium Alloys*", Section VI: Advanced Materials - Titanium Aluminides, R. Boyer, E. W. Collings (Edts.) (ASM International, 1994) p. 1011.
- [6] F. H. FROES, C. SURYANARAYANA, D. ELIEZER, *J. Mater. Sci.* **27** (1992) 5113.
- [7] H. CLEMENS, N. EBERHARDT, W. GLATZ, H. P. MARTINZ, W. KNABL, N. REHEIS, "*Structural Intermetallics 1997*", M. V. Nathal, R. Darolia, C. T. Liu, P. L. Martin, D. B. Miracle, R. Wagner and M. Yamaguchi (Edts.) (The Minerals, Metals & Materials Society, 1997) p. 395.
- [8] Y-W. KIM, D. M. DIMIDUK, "*Structural Intermetallics 1997*", M.V. Nathal, R. Darolia, C.T. Liu, P.L. Martin, D.B. Miracle, R. Wagner and M. Yamaguchi (Edts.) (The Minerals, Metals & Materials Society, 1997) p. 531.
- [9] S. ISOBE, T. NODA, "*Structural Intermetallics 1997*", M.V. Nathal, R. Darolia, C. T. Liu, P. L. Martin, D. B. Miracle, R. Wagner and M. Yamaguchi (Edts.) (The Minerals, Metals & Materials Society, 1997) p. 427.
- [10] C. M. AUSTIN, T. J. KELLY, K. G. McALLISTER, J. C. CHESNUTT, "*Structural Intermetallics 1997*", M. V. Nathal, R. Darolia, C. T. Liu, P. L. Martin, D. B. Miracle, R. Wagner and M. Yamaguchi (Edts.) (The Minerals, Metals & Materials Society, 1997) p. 413.
- [11] E. A. LORIA, *Intermetallics* **9** (2001) 997.
- [12] E. A. LORIA, *Intermetallics* **8** (2000) 1339.
- [13] M. BLUM, G. JARCZYK, H. SCHOLZ, S. PLEIER, P. BUSSE, H-J .LAUDENBERG, K. SEGTRUP, R. SIMON, *Mater. Sci. and Eng.* **A263-331** (2002) 616.

- [14] T. TETSUI, *Mater. Sci. and Eng. A263-331* (2002) 582.
- [15] T. TETSUI, "Structural Intermetallics 1997", M. V. Nathal, R. Darolia, C. T. Liu, P. L. Martin, D. B. Miracle, R. Wagner and M. Yamaguchi (Edts.) (The Minerals, Metals & Materials Society, 1997) p. 489.
- [16] http://observe.ivv.nasa.gov/nasa/ootw/1997/ootw_971001/vstar.html.
- [17] M. DAHMS, *Advanced Performance Materials 1* (1994) 157.
- [18] D. SCHNEIDER, T. JEWETT, C. GENTE, K. SEGTRUP, M. DAHMS, "Structural Intermetallics 1997", M. V. Nathal, R. Darolia, C. T. Liu, P. L. Martin, D. B. Miracle, R. Wagner and M. Yamaguchi (Edts.) (The Minerals, Metals & Materials Society, 1997) p. 453.
- [19] T. NODA, *Intermetallics 6* (1998) 709.
- [20] F. H. FROES, C. SURYANARAYANA, "Physical Metallurgy and Processing of Intermetallic Compounds", N. S. Stoloff, V. K. Sikka (Edts.) (Chapman & Hall) p. 297.
- [21] S. L. SEMIATIN, V. SETHARAMAN, D. M. DIMIDUK, K. H. G. ASHBEE, *Metall. Mater. Trans. A 29A* (1998) 7.
- [22] S. NAKA, M. THOMAS, C. SANCHEZ, T. KHAN, "Structural Intermetallics 1997", M. V. Nathal, R. Darolia, C. T. Liu, P. L. Martin, D. B. Miracle, R. Wagner and M. Yamaguchi (Edts.) (The Minerals, Metals & Materials Society, 1997) p. 313.
- [23] M. SUJATA, S. BHARGAVA, S. SANGAL, *J. Mater. Sci. Letters 16* (1997) 1175.
- [24] Binary Alloy Phase Diagrams CD-ROM, 2nd Edition plus updates, (ASM International, 1996).
- [25] P. J. MAZIASZ, C. T. LIU, *Metall. Mater. Trans. A 29A* (1998) 105.
- [26] M. YAMAGUCHI, H. INUI, K. ITO, *Acta. Mater. 48* (2000) 307.
- [27] S. L. SEMIATIN, J. C. CHESNUTT, C. AUSTIN, V. SEETHARAMAN, "Structural Intermetallics 1997", M. V. Nathal, R. Darolia, C. T. Liu, P. L. Martin, D. B. Miracle, R. Wagner and M. Yamaguchi (Edts.) (The Minerals, Metals & Materials Society, 1997) p. 263.

- [28] J. BEDDOES, L. ZHAO, P. AU, D. DUDZINSKI, J. TRIANTAFILLOU, "*Structural Intermetallics 1997*", M. V. Nathal, R. Darolia, C. T. Liu, P. L. Martin, D. B. Miracle, R. Wagner and M. Yamaguchi (Edts.) (The Minerals, Metals & Materials Society, 1997) p. 109.
- [29] C. CHOI, H. J. KIM, Y-T. LEE, Y-W. KIM, C. S. LEE, *Mater. Sci. and Eng.* **A263-331** (2002) 545.
- [30] P. L. MARTIN, D. A. HARDWICK, "*Intermetallic Compounds: Principles and Practice*", Vol. 2, J. H. Westbrook, R. L. Fleischer (Edts.), (John Wiley & Sons Ltd., 1994) p. 637.
- [31] M. De GRAEF, D. A. HARDWICK, P. L. MARTIN, "*Structural Intermetallics 1997*", M. V. Nathal, R. Darolia, C. T. Liu, P. L. Martin, D. B. Miracle, R. Wagner and M. Yamaguchi (Edts.) (The Minerals, Metals & Materials Society, 1997) p. 185.
- [32] F. H. FROES, P. R. SURYANARAYANA, P. TAYLOR, C. M. WARD-CLOSE, P. GOODWIN *Powder Metall.* **39** (1996) 63.
- [33] O. N. SENKOV, J. J. JONAS, F. H. FROES, *JOM July* (1996) p. 42.
- [34] R. M. GERMAN, R. G. IACocca, "*Physical Metallurgy and Processing of Intermetallic Compounds*", N. S. Stoloff, V. K. Sikka (Edts.) (Chapman & Hall) p. 605.
- [35] A. DUARTE, F. VIANA, M. VIEIRA, H. M. C. SANTOS, "*Materials 99 - Proceedings of 9th Meeting of Portuguese Materials Society*", Vol. 2, F. Castro, D. Cruz (Edts.) (University of Minho, Guimarães, Portugal, 21-23 June, 1999) p. 37.
- [36] S. LI, J. ZHANG, B. WANG, J. ZHANG, D. ZOU, T. JIA, Z. GONG, "*Structural Intermetallics 1997*", M. V. Nathal, R. Darolia, C. T. Liu, P. L. Martin, D. B. Miracle, R. Wagner and M. Yamaguchi (Edts.) (The Minerals, Metals & Materials Society, 1997) p. 361.
- [37] M. M. SCHWARTZ, "*ASM Handbook, Vol 6, Welding, Brazing and Soldering*", (ASM International, 1993) p. 114.
- [38] J. PASK, *Ceram. Bull.* **66** (1987) 1597.
- [39] N. EUSTATHOPOULOS, *La Revue de Métallurgie-CIT/Science et Génie des Matériaux*, **Septembre** (1995) 1084.

- [40] B. DALGLEISH, E. SAIZ, A. TOMSIA, R. CANNON, R. RITCHIE, *Scripta. Metall. Mater.* **31** (1994) 1109.
- [41] R. ASTHANA, *Metall. Mater. Trans. A* **26A** (1995) 1307.
- [42] R. LOEHMAN, A. TOMSIA, *Ceram. Bull.* **67** (1988) 275.
- [43] O. H. WYATT, D. DEN-HUGHES, "*Metals, Ceramics and Polymers: An Introduction to the Structure and Properties of Engineering Materials*", (Cambridge University Press, 1974).
- [44] R. LOEHMAN, *Ceram. Bull.* **68** (1989) 891.
- [45] J. LI, *Ceram. Int.* **20** (1994) 391.
- [46] E. LUGSCHEIDER, W. TILLMANN, *Mater. Manuf. Process.* **8** (1993) 219.
- [47] E. LUGSCHEIDER, M. BORETIUS, W. TILLMAN, *Welding and Cutting* **7** (1991) 146.
- [48] M. NICHOLAS, S. PETEVES, *Scripta Metall. Mater.* **30** (1994) 1091.
- [49] S. KANG, J. SELVERIAN, *J. Mater. Sci.* **28** (1993) 5514.
- [50] R. BARBIER, C. PEYTOUR, A. REVCOLEVSCHI, *J. Am. Ceram. Soc.* **73** (1990) 1582.
- [51] R. BARBIER, C. PEYTOUR, A. REVCOLEVSCHI, *J. Mater. Res.* **5** (1990) 127.
- [52] M. PAULASTO, J. KIVILATHI, *Scripta Metall. Mater.* **32** (1995) 1209.
- [53] M. NICHOLAS, *Br. Ceram. Trans. J.* **85** (1986) 144.
- [54] J. STEPHENS, P. VIANCO, F. HOSKING, *JOM* **48** (1996) 54.
- [55] G. GUBBELS, L. HEIKINHEIMO, J. KLOMP, *Z. Metallkd.* **85** (1994) 828.
- [56] Catálogo da Wesgo Metals, <http://www.wesgomaterials.com/framet2.html>.
- [57] H. MIZUHARA, E. HUEBEL, T. OYAMA, *Ceram. Bull.* **68** (1989) 1591.
- [58] M. G. NICHOLAS, "*Joining of Ceramics*", M. G. Nicholas (Edt.) (Chapman & Hall, 1990).

- [59] R. K. SHIUE, S. K. WU, S. Y. CHEN, *Acta. Mater.* **51** (2003) 1991.
- [60] T. NODA, T. SHIMIZU, M. OKABE, T. IIKUBO, *Mater. Sci. Eng.* **A239-240** (1997) 613.
- [61] K. UENISHI, H. SUMI, K. F. KOBAYASHI, *Z. Metallkd.* **86** (1995) 270.
- [62] M. W. MAHONEY, C. C. BAMPTON, "ASM Handbook, Vol 6, Welding, Brazing and Soldering", (ASM International, 1993) p. 156.
- [63] N. ORHAN, M. AKSOY, M. EROGLU, *Mater. Sci. and Eng.* **A271** (1999) 458.
- [64] M. HOLMQUIST, V. RECINA, B. PETTERSSON, *Acta. Mater.* **47** (1999) 1791.
- [65] T. TETSUI, *Intermetallics* **9** (2001) 253.
- [66] S. PETEVES, G. CECCONE, M. PAULASTO, V. STAMOS P. YVON, *JOM* **48** (1996) 48.
- [67] P. G. PATRIDGE, C. M. WARD-CLOSE, *Joining Technology* **June** (1989) 334.
- [68] W. GLATZ, H. CLEMENS, *Intermetallics* **5** (1997) 415.
- [69] G. ÇAM, M. KOÇAK, *J. Mater. Sci.* **34** (1999) 3345.
- [70] L. HUIJIE, F. JICAI, Q. YIYU, L. ZHUORAN, *J. Mater. Sci. Letters* **18** (1999) 1011.
- [71] W. A. BAESLACK III, H. ZHENG, P. L. THREADGILL, B. G. I. DANCE, *Materials Characterization* **39** (1997) 43.
- [72] K-H. BOHM, V. VENTZKE, G. ÇAM, M. KOÇAK, *Welding and Cutting* **49** (1997) 667.
- [73] W. D. Kay, "ASM Handbook, Vol 6, Welding, Brazing and Soldering", (ASM International, 1993) p. 343.
- [74] W. D. MacDONALD, T. W. EAGAR, *Metall. Mater. Trans. A* **29A** (1998) 315.
- [75] S. ANNAJI, R. Y. LIN, "Structural Intermetallics 1997", M. V. Nathal, R. Darolia, C. T. Liu, P. L. Martin, D. B. Miracle, R. Wagner and M. Yamaguchi (Edts.) (The Minerals, Metals & Materials Society, 1997) p. 395.
- [76] Q. XU, M. C. CHATURVEDI, N. L. RICHARDS, N. GOEL, "Structural Intermetallics 1997", M. V. Nathal, R. Darolia, C. T. Liu, P. L. Martin, D. B. Miracle, R. Wagner and M. Yamaguchi (Edts.) (The Minerals, Metals & Materials Society, 1997) p. 323.

- [77] W. F. GALE, S. V. OREL, *Metall. Mater. Trans. A* **27A** (1996) 1925.
- [78] S. V. OREL, L. C. PAROUS, W. F. GALE, *Welding Research Supplement I* (1995) 319.
- [79] W. F. GALE, Y. GUAN, *Metall. Mater. Trans. A* **27A** (1996) 3261.
- [80] S. J. LEE, S. K. WU, R. Y. LIN, *Acta. Mater.* **46** (1998) 1283.
- [81] S. J. LEE, S. K. WU, R. Y. LIN, *Acta. Mater.* **46** (1998) 1297.
- [82] S. J. LEE, S. K. WU, *Mat. Res. Soc. Symp Proc.* **552** (1999) kk3.8.1.
- [83] S. J. LEE, S. K. WU, *Intermetallics* **7** (1999) 11.
- [84] M. C. CHATURVEDI, N. L. RICHARDS, Q. XU, *Mater. Sci. and Eng.* **A239** (1997) 605.
- [85] Q. XU, M. C. CHATURVEDI, N. L. RICHARDS, *Metall. Mater. Trans. A* **30A** (1999) 1717.
- [86] K. UENISHI, K. F. KOBAYASHI, *Intermetallics* **4** (1996) S95.
- [87] D. L. ANTON, "Structural Intermetallics 1997", M. V. Nathal, R. Darolia, C. T. Liu, P. L. Martin, D. B. Miracle, R. Wagner and M. Yamaguchi (Edts.) (The Minerals, Metals & Materials Society, 1997) p. 369.
- [88] D. HU, R. R. BOTTEN, *Intermetallics* **10** (2002) 701.
- [89] C. M. SÁ, "A análise digital de imagem na caracterização de microestruturas e superfícies de materiais", Tese de Doutorado, Universidade do Porto (1991).
- [90] P. VILLARS, "Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams", A. Price and H. Okamoto (Edts.) (ASM International, 1994).